BAND 23 2. Heft

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, **H. K. Alber**-Philadelphia, **Y. Asahina**-Tokio, **S. Augusti**-Napoli, **G. Barger**-Edinburgh, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Blitz**-Hannover, **E. M. Chamot**-Ithaca, **Ch. Cimerman**-Genève, **A. Dadieu**-Graz, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **R. Fischer**-Innsbruck, **B. Flaschenträger**-Zürich, **H. Fritz**-Wien, **F. Fuhrmann**-Graz, **M. Furter**-Zürich, **W. Geilmann**-Hannover, **Gh. Ghimicescu**-Oradea, **J. Gicklhorn**-Prag, **G. Gorbach**-Graz, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **E. Grünsteidl**-Wien, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **F. Hernler**-Innsbruck, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **G. Klein**-Heidelberg, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **A. Lacourt**-Bruxelles, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **F. Pavelka**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **P. Pratesi**-Bologna, **D. Prianischnikow**-Moskau, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Rauch**-Sas-Madrid, **E. Reichel**-Leoben, **F. Reuter**-Wien, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-Giessen, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **M. Steiner**-Stuttgart, **W. Stepp**-München, **A. Stock**-Karlsruhe, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **L. Winkler**-Budapest, **H. Winterstein**-Istanbul, **O. Winterstein**-New York, **M. K. Zacherl**-Graz, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1937

Printed in Austria

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN.

Herrn Professor Dr. OTTO VON FÜRTH zum 70. Geburtstage gewidmet.

ÜBER DIE BEANSPRUCHUNG DES BLEIDIOXYDES IN DER MIKRO-ELEMENTARANALYSE.

Von

A. FRIEDRICH.

Unter experimenteller Mitarbeit von F. MANDL, Wien.

(Eingelangt am 26. Oktober 1937.)

Seit mehr als zehn Jahren haben wir uns mit Untersuchungen über den Verlauf der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung beschäftigt und das Ziel verfolgt, diese Bestimmung nicht nur auf die höchst erreichbare Genauigkeit zu bringen, sondern auch die erforderliche Verläßlichkeit in der Reproduktion der Analysenwerte anzustreben. Wie überall in der quantitativen Mikroanalyse, hat sich auch hier gezeigt, daß ein Fortschritt nicht aus den Erfahrungen mit einer bestehenden Methode allein abgeleitet werden kann, sondern daß es nötig ist, experimentelle Untersuchungen anzustellen, welche Aufschluß geben über Wirksamkeit und quantitativen Verlauf jeder einzelnen Phase der Bestimmung. Nur auf Grund solcher Daten läßt sich Sinn und Zweck jeder Operation richtig erkennen und damit auch eine günstige Weiterentwicklung der Methodik ermöglichen. So konnte durch den Übergang von der LIEBIG-Methode zum DENNSTEDT-Verfahren und eine verbesserte Verbrenungstechnik, durch Einführung neuer Absorptionsmitteln, durch die technische Verbesserung der Zuleitungsapparatur und der Absorptionsapparate und nicht zuletzt durch die Schaffung einer richtigen Wägetechnik diese Bestimmung weitgehendst verbessert, vereinfacht und die Unsicherheiten der früheren Methode fast vollständig ausgeschaltet werden. Eine Frage blieb noch offen: Wirkungswert und Einfluß des Bleidioxydes.

Zur Absorption der bei Verbrennung von stickstoff-halogen- oder schwefelhältigen Stoffen entstehenden sauren Gase hatte

F. PREGL[1] das Bleioxyd in die Mikroanalyse eingeführt. Das Bleidioxyd ist, wie aus der Makro-DENNSTEDT-Analyse hervorgeht, ein für die Absorption saurer Gase ausgezeichnet geeignetes Mittel, hat jedoch den bekannten Nachteil, daß es wasseranziehend wirkt und je nach der Temperatur einen verschiedenen Gehalt an Wasser besitzt. Dadurch ist die einwandfreie Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Frage gestellt. Durch die Anwendung der von PREGL geschaffenen Hohlgranate war es möglich, die Bleidioxydschichte temperaturkonstant zu erhalten und die Wasserstoffwerte mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von ± 0,25% zu reproduzieren. Für eine weitere Verfeinerung der Methode ist also das Bleidioxyd ein Hindernis. Abgesehen von der ungünstigen Beeinflussung der Wasserstoffbestimmung, ist das Bleidioxyd auch oft die Ursache von unzulässigen Gewichtszunahmen des Kohlendioxydabsorptionsrohres im Blindversuch (allmähliche Abgabe von CO_2, welches es bei Zimmertemperatur aufgenommen hat).

Diese Umstände führten dazu, auf die Verwendung von Bleidioxyd überhaupt zu verzichten und auch in der Mikroanalyse auf das alte Verfahren zurückzugreifen und an Stelle der Absorption durch Bleidioxyd, metallisches Kupfer zur Zerlegung der Stickstoffoxyde zu verwenden. J. B. NIEDERL u. B. WHITMAN[2] haben dies erstmalig versucht und die Verbrennung in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Will man aber bei der bisherigen Verbrennungstechnik im Sauerstoffstrome bleiben, so besteht die einzige Möglichkeit, den ungünstigen Einfluß des Bleidioxydes zu vermindern oder ganz auszuschalten, darin, daß man nur geringere Mengen des Präparates verwendet. Hier erhebt sich jedoch die Frage, ob die geringen Mengen Bleidioxyd auch ausreichen, die quantitative Absorption der sauren Gase zu gewährleisten. Nach den Untersuchungen von M. BOETIUS[3] und J. LINDNER[4] ist dies nicht der Fall. M. BOETIUS

[1] Die quantitative organische Mikroanalyse. Verlag Julius Springer, Berlin 1914.

[2] Mikrochemie 11, 274 (1932).

[3] Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes (Verlag Chemie, Berlin 1931), S. 63.

[4] Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse (Verlag Chemie, Berlin 1935), S. 177—183.

fand, daß die volle Wirksamkeit des Bleidioxydes nicht mehr besteht, wenn der 20. bis 23. Teil seines Aufnahmevermögens an Stickstoffdioxyd bereits aufgenommen wurde, wobei es ohne wesentlichen Einfluß war, ob das Präparat in Form von Kügelchen oder fein verteilt auf Asbest zur Anwendung kam. J. LINDNER hat gefunden, daß bei vorgelegten Bleidioxydmengen von 50 mg und 100 mg, die Stickoxydgase nicht mehr quantitativ absorbiert werden; es treten sogar dadurch Störungen in den Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten ein. Bei Verwendung von Bleidioxyd-Asbest in der Menge von 0,5 g gelang die quantitative Absorption der Stickoxydgase nur bei der ersten Analyse von 1,2 mg p. Nitranilin; bei weiteren Verbrennungen von Pikrinsäure wurden die Mengen des nicht absorbierten Stickstoffdioxydes immer größer, was durch Messung der Jodausscheidung in einer Kaliumjodidlösung festgestellt wurde. Steigerung der Temperatur von 180° auf 200°, größere oder geringere Verlegung des Rohrquerschnittes mit dem Bleidioxydpräparat, hatten darauf keinen bemerkenswerten Einfluß.

Diese Versuchsergebnisse stehen im Widerspruch mit den von uns gemachten Beobachtungen über die Wirksamkeit des Bleidioxydes. Bei unserer Verbrennungsapparatur mit Platinkontakt wurden anfangs zwei kleinere, später ein größeres Schiffchen von 5—6 cm Länge verwendet. Das Bleidioxydpulver, welches eingefüllt wurde, konnte höchstens 0,5 g betragen. Mit dieser Füllung konnten durchschnittlich 5—6 Analysen stickstoffhaltiger Stoffe durchgeführt werden, ohne die geringste Störung der Analysenwerte zu beobachten. Es kam auch oft vor, daß ein Praktikant sich nicht mehr entschließen konnte, das Präparat zu wechseln, und im Vertrauen auf seine Wirksamkeit noch weitere Analysen durchführte, wobei es sich zeigte, daß trotz dieser größeren Belastung noch immer einwandfreie Resultate erzielt werden konnten. Es schien nun nötig, diese Verhältnisse experimentell zu prüfen, u. zw. in folgender Richtung:

1. Welche Mengen Stickstoffdioxyd entstehen bei der Verbrennung stickstoffhältiger organischer Substanzen im Sauerstoffstrome? Geht der gesamte Stickstoff als Stickstoffdioxyd über oder nur ein Teil desselben?

2. Welche Mindestmenge von Bleidioxyd muß vorhanden sein,

um die quantitative Absorption der Stickstoffoxyde bei zwei Verbrennungen zu gewährleisten?

3. Wie verhält es sich bei Anwendung größerer Mengen Bleidioxyd? Tritt nur die Oberfläche des Präparates in Reaktion oder sind auch die tiefer liegenden Schichten wirksam?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden die nachstehend beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

Bildung von Stickstoffdioxyd im Verbrennungsprozeß.

Zur Prüfung wieviel Stickstoffdioxyd bei der Verbrennung organischer Substanzen entsteht, wurde ein neues Mikro-Verbrennungsrohr verwendet, welches außer einem kleinen Asbest-Bremspfropf (im engen Schnabelansatzröhrchen) nur einen Platinkontakt enthielt. Das Rohr lag wie gewöhnlich mit dem vorderen Teil in der geheizten Granate. Die Einwaage der Substanz erfolgte in die kleinen Hartglasröhrchen, die Verbrennung nach der früher beschriebenen, verbesserten Methodik[5] im Sauerstoffstrom. Zum Auffangen des gebildeten Stickstoffdioxydes wurde ein PREGL'sches Perlenrohr verwendet, welches bis auf eine Länge von 40 cm mit Perlen gefüllt war. In diese Perlenschichte wurde eine 20%ige Kaliumjodidlösung aufgesaugt, der Überschuß wieder abgelassen, dann das Perlenrohr mit dem Schnabel an den Schnabel des Verbrennungsrohres angeschlossen; die Ausflußöffnungen der beiden Rohre lagen also Glas an Glas und waren mit Hilfe eines Vakuumschlauchstückes verbunden. Nach Beendigung der Verbrennung wurde das Perlenrohr abgenommen, zuerst mit 10 ccm 20%iger Kaliumjodidlösung, dann mit Wasser quantitativ ausgespült und das ausgeschiedene Jod mit n/100 Thiosulfatlösung titriert.

Zur Erprobung der Methode wurden eingewogene Mengen von Bleinitrat analog den organischen Substanzen im Sauerstoffstrome erhitzt, wobei nach der Gleichung

$$2\,Pb(NO_3)_2 = 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2 \qquad 1)$$

vier Moleküle Stickstoffdioxyd frei werden. Dieses Stickstoffdioxyd reagiert mit dem Kaliumjodid in neutraler Lösung nach der Gleichung

$$NO_2 + KJ = KNO_2 + J \qquad 2)$$

[5] Z. angew. Chem. **45**, 476 (1932).

Es entspricht sonach ein Atom Stickstoff des Bleinitrates einem Atome Jod. Vorausgesetzt, daß der Zerfall des Bleinitrates quantitativ nach Gleichung 1) vor sich geht, müßten also die dem Stickstoffgehalt äquivalenten Mengen Jod zur Titration gelangen. Praktisch wurden, wie die nachfolgenden Analysen zeigen, rund 96% des Stickstoffgehaltes des Bleinitrates als Stickstoffdioxyd jodimetrisch bestimmt.

7,152 mg Bleinitrat enthalten . . . . . 0,605 mg Stickstoff
Verbrauch: 4,16 ccm n/100 Thiosulfat . . . = 0,582 mg „
Ergebnis: **96,27%** des Stickstoffgehaltes gefunden.
7,552 mg Bleinitrat enthalten . . . . . 0,639 mg Stickstoff
Verbrauch: 4,36 ccm n/100 Thiosulfat . . . = 0,610 mg „
Ergebnis: **95,49%** des Stickstoffgehaltes gefunden.

Diese Genauigkeit ist für den angestrebten Zweck vollkommen ausreichend, da es sich ja nicht um eine exakte Bestimmung des als NO_2 übergehenden Stickstoffes handelt, sondern nur ein Maß gegeben sein soll, in welcher Größenordnung sich die Mengen des gebildeten Stickstoffdioxydes bewegen. Bei der Verbrennung organischer Substanzen hat sich ferner gezeigt, daß reproduzierbare Werte nur dann erhalten werden können, wenn die Zersetzung der organischen Substanz in möglichst vollkommen gleichartiger Weise erfolgt; eine raschere Verbrennung führt zu einer Vermehrung der Stickstoffdioxydmengen, eine langsamere Verbrennung zur Verminderung derselben. Bei den nachfolgend angegebenen Verbrennungen organischer Substanzen wurde auf eine genaue Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen streng geachtet.

Pikrinsäure (18,35% N).
3,136 mg Substanz enthalten . . . . . 0,575 mg Stickstoff
Verbrauch: 2,3 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,322 mg „
Ergebnis: **55,95%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
2,820 mg Substanz enthalten . . . . . 0,517 mg Stickstoff
Verbrauch: 1,91 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,267 mg „
Ergebnis: **51,67%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

Azobenzol (15,39% N).
2,966 mg Substanz enthalten . . . . . 0,456 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,2 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,028 mg „
Ergebnis: **6,13%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
7,155 mg Substanz enthalten . . . . . 1,101 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,44 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,061 mg „
Ergebnis: **5,59%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

Glucosazon (15,65% N).

4,236 mg Substanz enthalten . . . . . 0,662 mg Stickstoff
Verbrauch: 1,12 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,156 mg „
Ergebnis: **23,66%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
2,424 mg Substanz enthalten . . . . . 0,379 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,65 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,091 mg „
Ergebnis: **24,0%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

Pyramidon (18,18% N).

3,649 mg Substanz enthalten . . . . . 0,663 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,87 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,122 mg „
Ergebnis: **18,36%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
5,443 mg Substanz enthalten . . . . . 0,989 mg Stickstoff
Verbrauch: 1,36 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,190 mg „
Ergebnis: **19,2%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

Harnsäure (33,34% N).

5,253 mg Substanz enthalten . . . . . 1,751 mg Stickstoff
Verbrauch: 4,89 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,685 mg „
Ergebnis: **39,1%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
2,845 mg Substanz enthalten . . . . . 0,948 mg Stickstoff
Verbrauch: 2,56 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,358 mg „
Ergebnis: **37,8%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

Chinolin (10,85% N).

3,612 mg Substanz enthalten . . . . . 0,392 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,37 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,052 mg „
Ergebnis: **13,2%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
5,182 mg Substanz enthalten . . . . . 0,562 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,52 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,073 mg „
Ergebnis: **12,9%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

Benzidin (15,22% N).

5,389 mg Substanz enthalten . . . . . 0,820 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,85 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,119 mg „
Ergebnis: **14,5%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
5,285 mg Substanz enthalten . . . . . 0,804 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,79 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,110 mg „
Ergebnis: **13,7%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

Aus den vorliegenden Versuchen geht eindeutig hervor, daß bei Verbrennung organischer Substanzen im Sauerstoffstrome niemals der gesamte Stickstoff zu Stickstoffoxyden oxydiert wird. Im günstigsten Falle, wenn die Oxydationsstufe des Stickstoffes in der organischen Substanz schon vorgebildet ist, wird ungefähr die Hälfte des Stickstoffes zu Stickstoffdioxyd oxydiert. In der weitaus größeren Zahl der organischen Stickstoffverbindungen werden bei der thermischen Zersetzung über 80% des Stickstoffgehaltes

als elementarer Stickstoff abgespalten. Die Beanspruchung des Bleidioxydes bei Verbrennung stickstoffhältiger Verbindungen ist sonach im allgemeinen eine geringe.

Einfluß der Verbrennungsmethode und des Katalysators.

Wie früher erwähnt, kann die Bildung von Stickstoffdioxyd gesteigert werden, wenn die Zersetzung der organischen Substanz rascher vor sich geht. Es war daher die Frage naheliegend, ob nicht Verbrennungsmethode und Katalysator auf das Ergebnis einen wesentlichen Einfluß ausüben. Diese Möglichkeit ist schon theoretisch gegeben. Bei der Verbrennung in einseitig geschlossenen Substanzröhrchen wie wir sie durchführen, findet ja eine thermische Zersetzung der Substanz bei Sauerstoffmangel statt; die Verbrennungsgase mischen sich erst dann mit dem Sauerstoff und streichen über den glühenden Kontakt, bei welchem die Oxydation vervollständigt bezw. die quantitative Oxydation erreicht wird. Diese Zweiteilung des Oxydationsvorganges mit weitgehender Entlastung des Kontaktes ist ja auch der eigentliche Sinn dieser verbesserten Methode. Bei der Verbrennungsmethode nach PREGL liegen dagegen ganz andere Bedingungen vor. Abgesehen von Substanzen, die allmählich verkohlen, ist der Vorgang in der Regel so, daß die Substanz schmilzt und dann langsam abdestilliert. Die unzersetzte Substanz gelangt in Dampfform mit Sauerstoff gemischt direkt an den glühenden Kontakt und wird dort thermisch zerlegt und oxydiert mit einem Schlage. Daher sind Fehlresultate (Kohlenoxydbildung) sehr häufig, wenn die Vergasung der Substanz nicht langsam und vollkommen gleichmäßig vor sich geht.

Es wurden nun diese beiden Verbrennungsmethoden in Bezug auf die Bildung von Stickstoffdioxyd miteinander verglichen, u. zw. wurde für alle diese Versuche Chinolin (als sauerstoffreie Substanz) gewählt. Gleichzeitig wurde auch der Einfluß des Katalysators berücksichtigt. Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde bei den Versuchen A und B eine Schichte glühendes drahtförmiges Kupferoxyd als Katalysator verwendet; bei den Versuchen C und D ein glühender Platinkontaktstern in gleicher Länge.

A. Verbrennung der Substanz im Platinschiffchen nach der Methode von PREGL. Kupferoxyd als Katalysator:

8,772 mg Substanz enthalten . . . . . 0,951 mg Stickstoff
Verbrauch: 2,14 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,299 mg „
Ergebnis: **31,5%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
7,224 mg Substanz enthalten . . . . . 0,784 mg Stickstoff
Verbrauch: 1,55 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,219 mg „
Ergebnis: **27,9%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

B. Verbrennung der Substanz in einseitig geschlossenen Substanzröhrchen nach der Methode von A. FRIEDRICH. Kupferoxyd als Katalysator.

3,992 mg Substanz enthalten . . . . . 0,433 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,42 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,059 mg „
Ergebnis: **13,5%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
9,565 mg Substanz enthalten . . . . . 1,038 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,96 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,134 mg „
Ergebnis: **12,9%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

C. Verbrennung der Substanz im Platinschiffchen nach der Methode von PREGL. Platinkontakt als Katalysator:

6,028 mg Substanz enthalten . . . . . 0,654 mg Stickstoff
Verbrauch: 1,1 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,154 mg „
Ergebnis: **23,5%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
7,990 mg Substanz enthalten . . . . . 0,867 mg Stickstoff
Verbrauch: 1,46 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,204 mg „
Ergebnis: **23,7%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

D. Verbrennung der Substanz im einseitig geschlossenen Substanzröhrchen nach der Methode von A. FRIEDRICH. Platinkontakt als Katalysator:

3,612 mg Substanz enthalten . . . . . 0,392 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,37 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,052 mg „
Ergebnis: **13,2%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.
5,182 mg Substanz enthalten . . . . . 0,562 mg Stickstoff
Verbrauch: 0,52 ccm n/100 Thiosulfat . . . . = 0,073 mg „
Ergebnis: **12,9%** des Stickstoffgehaltes als NO_2 übergegangen.

Aus diesen Versuchen geht der ausschlaggebende Einfluß der Verbrennungsmethode deutlich hervor. Wie die Versuche A und B zeigen, wird bei gleichbleibendem Katalysator, lediglich durch die Verbrennung der Substanz im offenen Schiffchen (PREGL-Methode) bereits mehr als die doppelte Menge Stickstoffdioxyd gebildet als bei Verbrennung im Substanzröhrchen. Es zeigt sich auch ferner, daß bei der Verbrennung im Substanzröhrchen die Art des Katalysators keine Rolle spielt, da die Versuche mit Kupferoxydschichte (B) und mit Platinkontakt (D) zu gleichen Ergebnissen führen. Bei Verbrennung im offenen Schiffchen, bei welcher die unzersetzte Substanz direkt mit dem glühenden Katalysator in Be-

rührung kommt, tritt jedoch ein Unterschied auf. Bei Kupferoxyd wurden rund 30%, bei Platinkontakt nur 23% des Stickstoffes zu Stickstoffdioxyd oxydiert.

Für die Methode der Kohlen-Wasserstoffbestimmung ist sonach die Verbrennung im einseitig geschlossenen Verbrennungsröhrchen nicht nur ein technischer Vorteil, der eine größere Sicherheit vor Fehlanalysen mit sich bringt, sondern auch wegen der geringeren Beanspruchung des Bleidioxydes bei Verbrennung stickstoffhältiger Verbindungen vorzuziehen.

Absorptionsvermögen des Bleidioxydes.

Die Frage nach dem Aufnahmevermögen des Bleidioxydes für die Oxyde des Stickstoffes ist für die Gestaltung der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung von besonderer Bedeutung. Bei Apparaturen mit beweglicher Rohrfüllung (Platinkontakt) ist es selbstverständlich, daß bei Analyse von stickstoff-, schwefel- und halogenfreien Stoffen ohne Bleidioxydschiftchen verbrannt wird, um so jede Fehlerquelle für den Wasserstoffwert auszuschalten. Da bei Anwendung der Kontrollwägung [6] das Gewicht der Absorptionsapparate auf wenige γ genau reproduziert werden kann, ist es ohne weiteres möglich, den Wasserstoffgehalt innerhalb von 0.1% genau zu bestimmen. Dasselbe käme nun auch für die Verbrennung von stickstoffhältigen Substanzen in Betracht, wenn mit einer möglichst kleinen Bleidioxydmenge, welche bei konstant gehaltener Temperatur keine Störungen mehr herbeiführen kann, die quantitative Absorption der sauren Gase gewährleistet wäre.

Die Prüfung des Wirkungswertes von Bleidioxyd wurde nun folgendermaßen vorgenommen: Ein Hartglasschiffchen, ungefähr 55 mm lang, 4 mm breit und 4 mm hoch, welches für die Aufnahme des Bleidioxydes dient, wurde im geschlossenen Röhrchen auf der Makro-Analysenwaage genau gewogen. Dann wurde das Schiffchen mit Bleidioxyd beschickt, in das Verbrennungsrohr gebracht, nach der üblichen Art [7] durch kurzes Erhitzen der Flamme vorbehandelt und schließlich mehrere Stunden in der geheizten Verbrennungs-

[6] Mikrochemie **19**, 23 (1935); Molisch-Festschrift 118 (1936); Mikrochemie **22**, 187 (1937).

[7] A. FRIEDRICH: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933), S. 43.

apparatur bei durchziehendem Sauerstoffstrome belassen. Nach Verschluß der Rohrmündung wurde die Apparatur unter dem Druck des reinen, getrockneten Sauerstoffes abkühlen gelassen, das Schiffchen rasch entfernt, in das verschlossene Glasröhrchen gebracht und gewogen. Das Gewicht des bei 200° getrockneten Bleidioxydes war 0,7426 g. Nach der Wägung wurde das Schiffchen wieder in das Rohr gebracht und nun mit Verbrennungen von Pikrinsäuren begonnen und diese so lange fortgesetzt, bis im angeschalteten Perlenrohr (mit 20%iger Kaliumjodidlösung; wie früher) die ersten Spuren freien Jodes beobachtet werden konnten. Es wurden verbrannt an Pikrinsäure: 18,271 mg, 10,794 mg, 9,095 mg, 3,702 mg, 10,794 mg und 12,136 mg. Bei der Verbrennung der letzten Substanzeinwaage trat eine minimale Jodausscheidung auf. Im ganzen wurden also rund 50 mg Pikrinsäure verbrannt und das Stickstoffdioxyd quantitativ vom Bleidioxyd aufgenommen. Die Gewichtszunahme des Bleidioxydschiffchens betrug 12,2 mg.

Legt man für die Absorption von Stickstoffdioxyd die Formel

$$PbO_2 + 2\,NO_2 = Pb(NO_3)_2 \qquad 3)$$

zugrunde, so beträgt das Aufnahmevermögen des Bleidioxydes für Stickstoffdioxyd rund 11,7% seines Gewichtes. Im vorliegenden Versuche wurden 1,64% des Bleidioxydgewichtes an NO_2 aufgenommen, d. i. der 7. Teil der Kapazität.

Die Oberfläche des Bleidioxydes war rund 1,7 cm^2. Zur Prüfung, ob die Absorption der Stickstoffdioxydgase nur an der Oberfläche vor sich geht oder ob auch tieferliegende Schichten des pulvrigen Präparates in Anspruch genommen werden, wurde der vorangehende Versuch in gleicher Weise wiederholt, jedoch mit einer ganz dünnen Schichte von Bleidioxyd, welche eben ausreichte den Boden des Schiffchens zu bedecken. Das getrocknete Bleidioxyd betrugt diesmal 111,8 mg. Nach Verbrennung von etwas über 10 mg Pikrinsäure wurde die erste Jodausscheidung im Perlenrohr beobachtet. Die Gewichtszunahme des Bleidioxydes betrug bis dahin 3,9 mg, d. s. 3,48% des Bleidioxydgewichtes bezw. etwas mehr als der dritte Teil des Aufnahmevermögens für Stickstoffdioxyd.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, daß die Wirksamkeit des Bleidioxydes in feiner Verteilung (größere Oberfläche) zwar eine erhöhte ist, daß aber auch bei Anwendung größerer Mengen die tiefer liegenden Schichten für die Absorption des Gases in Betracht kommen, wenn auch in vermindertem Maße. Den goldenen Mittelweg stellt sonach eine Bleidioxydmenge von rund 0,2 g dar; diese müßten ausreichen, um 20 mg Pikrinsäure ohne die geringste Störung analysieren zu können — das sind bei normalen Einlagen von 3—4 mg Substanz — 5—6 Verbrennungen von Pikrinsäure oder 10—12 Verbrennungen anderer Stickstoffverbindungen, welche keine Nitro- bezw. Nitrosogruppen enthalten. Auf jeden Fall muß eine solche Beschickung für die fortlaufenden Analysen eines ganzen Tages ausreichen. Auf den Boden des Schiffchens verteilt bilden 0,2 g eine Schichte von rund 1 mm Höhe; in dieser feinen Verteilung stellt sich der bei 200° verbleibende Wassergehalt des Präparates rasch ein, und mit irgendeiner Fehlerquelle für die Wasserstoffbestimmung ist nicht mehr zu rechnen.

Da diese auf Grund der vorangehenden Versuche gewonnenen Erfahrungen für die weitere Gestaltung der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen maßgebend sein sollen, haben wir auch diese Versuchsanordnung nochmals geprüft. Es wurden annähernd 0,2 g Bleidioxyd auf einer kleinen Handwage abgewogen, in das Glasschiffchen gefüllt, gleichmäßig verteilt, dieses in das Verbrennungsrohr gebracht und nun mit den Analysen von Pikrinsäure begonnen, welche solange fortgesetzt wurden, bis das erste Fehlresultat sich einstellte. Um nicht durch den hohen Wassergehalt, den die Bleidioxydpräparate oft besitzen, getäuscht zu werden, wurde das Präparat schon vor der Abwägung im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Analysen von Pikrinsäure: Theorie: 1,32% H, 31,44% C.

1. 3,895 mg Substanz gaben 0,464 mg H_2O, und 4,469 mg CO_2
   gef.: 1,33% H, 31,29% C; Fehler: —0,01% H, —0,15% C.
2. 3,065 mg Substanz gaben 0,396 mg H_2O und 3,515 mg CO_2
   gef.: 1,44% H, 31,28% C; Fehler: +0,12% H, —0,16% C.
3. 4,824 mg Substanz gaben 0,570 mg H_2O und 5,582 mg CO_2
   gef.: 1,32% H, 31,56% C; Fehler: 0,00% H, +0,12% C.
4. 6,121 mg Substanz gaben 0,830 mg H_2O und 7,060 mg CO_2
   gef.: 1,51% H, 31,46% C; Fehler: +0,19% H, +0,02% C.

5. 5,053 mg Substanz gaben 0,710 mg H_2O und 5,810 mg CO_2 gef.: 1,57% H, 31,36% C; Fehler: +0,25% H, —0,08% C.
6. 3,628 mg Substanz gaben 0,575 mg H_2O und 4,157 mg CO_2 gef.: 1,77% H, 31,25% C; Fehler: +0,45% H, —0,19% C.
7. 4,031 mg Substanz gaben 0,527 mg H_2O und 4,651 mg CO_2 gef.: 1,46% H, 31,54% C; Fehler: +0,14% H, +0,1% C.
8. 3,928 mg Substanz gaben 0,670 mg H_2O und 4,661 mg CO_2 gef.: 1,90% H, 32,36% C; Fehler: +0,58% H, +0,92% C.

Wie diese Analysen zeigen, ist die Wirksamkeit von 0,2 g Bleidioxyd noch absolut ausreichend, wenn 11,8 mg Pikrinsäure (Analysen 1—3) verbrannt werden. Bei weiteren drei Verbrennungen von insgesamt 14,7 mg Pikrinsäure (Analysen 4—6) werden die Wasserstoffwerte allmählich erhöht, was sicherlich mit dem Übergang geringer, jedoch ansteigender Mengen von Stickstoffdioxyd in den Absorptionsapparaten zusammenhängt. Schon aus früheren Erfahrungen mit Kalziumchlorid-Absorptionsrohren war bekannt, daß übergehendes saures Gas zuerst im Wasserstoffwert und erst später im Wasserstoff- und Kohlenstoffwert zum Ausdruck kommt. Die Analyse Nr. 7 fällt aus der Reihe; der Wasserstoffwert ist hier zwar etwas erhöht, scheint jedoch durch einen Versuchsfehler kompensiert zu sein. Mit aller Deutlichkeit kommt dagegen die weitgehende Erschöpfung des Bleidioxydes in der Analyse 8 (nach Verbrennung von insgesamt 30,6 mg Pikrinsäure) zum Ausdruck. Hier ist nicht nur der Wasserstoffwert um 0,6%, sondern auch der Kohlenstoffwert um 0,9% erhöht.

Im Gesamtbild ergibt sich sonach, daß bei Einwaagen von 3—4 mg Substanz und bei Vorlage von 0,2 g Bleidioxyd ohneweiters vier Verbrennungen von Nitro- bezw. Nitrosekörpern oder acht Verbrennungen von anderen stickstoffhältigen Substanzen durchgeführt werden können, wenn die Verbrennung im Substanzröhrchen vorgenommen wird.

Zu den Analysen ist noch zu bemerken, daß die imprägnierten Gummischlauchstücke, welche zur Verbindung der Absorptionsapparate und des Verbrennungsrohres dienen, ständig in einem kleinen Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt wurden. An Stelle von Glycerin als Gleitmittel (welches immer wasserhältig ist) verwendeten wir ein Graphit-Vaseline, wie es bei der Apparatur zur Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach SOLTYS Verwendung findet. Dieses Präparat, welches bei der Firma Paul Haack in Wien erhältlich ist,

erreicht zwar bei weitem nicht die Gleitwirkung des Glycerins, doch bildet es in bezug auf die Wasserwerte unter keinen Umständen eine Fehlerquelle und ist im Verhältnis zu anderen geprüften Gleitmitteln, von welchen keines brauchbar war, in seiner Wirkung noch zufriedenstellend.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser extrem gehaltenen Versuche mit der praktischen Erfahrung bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, so ergibt sich folgendes Bild: Bisher wurden die Mengen des vorgelegten Bleidioxydes nicht gemessen, sondern annähernd 0.5 g vorgelegt. Daß diese Menge ausreichte um 10—20 Verbrennungen stickstoffhältiger Körper richtig durchzuführen, wird durch die vorangehenden Versuche nun auch rein experimentell bestätigt. Eine ungünstige Beeinflussung der Wasserstoffwerte wurde bei diesen Bleidioxydmengen nie beobachtet; der weitaus größte Teil der Analysen ergab eine Abweichung vom theoretischen Wasserstoffwert innerhalb 0,1%. Nur bei Substanzen, die neben Stickstoff einen hohen Halogengehalt aufweisen, wurde regelmäßig der Wasserstoffwert um 0.2% erhöht gefunden, obwohl außer Bleidioxyd auch Silberwolle vorgelegt wurde. Solchen Analysen vorangehende oder nachfolgende Verbrennung anderer stickstoffhältiger Verbindungen ergaben immer die normalen Werte.

Der Nachteil einer größeren Bleidioxydmenge (0,3 g und darüber) kommt nur dadurch zum Ausdruck, daß es immer einige Stunden währte, ehe die letzten Reste Wasser abgegeben und der Blindversuch einwandfrei wurde. Dies kann jedoch damit zusammenhängen, daß das käufliche Präparat sehr stark wasserhältig war, so daß bei der Vorbehandlung im Verbrennungsrohr (Erhitzen mit der Flamme) immer etliche Wassertropfen ausgetrieben wurden. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Entfernung des Wassers dabei nie quantitativ war und der Rest erst allmählich bei der Temperatur der Granate entfernt wurde. Ein längeres Vorbehandeln mit der Flamme ist aber nicht zulässig, da die Gefahr der Bleioxydbildung durch teilweise Überhitzung besteht. Möglicherweise kann jedoch hier Abhilfe geschaffen werden, wenn das Bleidioxyd schon vorher im Vakuum bei 100° getrocknet wird.

Nach den vorliegenden Untersuchungen stellt die Verwendung von 0,2 bis 0,3 g trockenen Bleidioxydes in jeder Hinsicht den günstigsten Fall vor. Diese Menge wird wegen ihrer großen Verteilung relativ besser ausgenützt als eine dickere Schichte, sie

reicht für eine Reihe von Analysen stickstoffhältiger Verbindungen aus, weiters wird sich der konstante Wassergehalt bei 200° rasch einstellen und schließlich ist die Gefahr einer Beeinflussung der Wasserstoffwerte so gut wie ausgeschlossen.

Mit den Verhältnissen, wie sie beim Verbrennungsrohr von PREGL gegeben sind, können diese Ergebnisse nicht verglichen werden. Gleichgültig, ob das Bleidioxyd in Form von Kügelchen oder als Bleidioxyd-Asbest angewandt wird, ist die Menge dort unvergleichlich größer und dürfte das 10- bis 20fache betragen. Eine Ausfüllung des Rohrquerschnittes, wie sie bei dieser Rohrfüllung erfolgt, ist bestimmt nicht nötig; das beweisen die Erfahrungen in der Makro-Dennstedtanalyse und auch unsere Erfahrungen mit der Mikromodifikation. Bei Verbrennung von jodhältigen Substanzen kann man die Wirkung des Bleidioxydes sogar schön beobachten, da sich die violette Säule des Joddampfes vor dem Schiffchen zuspitzt, wobei die äußere Spitze am Schiffchenrand endet. Ferner ist es fraglich, ob das im Kügelchen zusammengebackene Bleidioxyd oder das auf dem Asbest festklebende Material eine größere Oberfläche bildet als das feinkörnige, im Schiffchen locker liegende Pulver, von welchem, wie gezeigt wurde, auch die tieferen Schichten an der Absorption mitwirken.

Schließlich darf auch die Frage der Temperatur nicht außer Acht gelassen werden. Die dünne Bleidioxydschichte im Schiffchen hat sicherlich in allen Teilen gleiche Temperatur; bei Füllung des Rohrquerschnittes mit Kügelchen oder Bleidioxyd-Asbest dagegen, sind die im Inneren des Rohres liegenden Teile des Bleidioxydes gegen Wärmeübertragung gut isoliert. Es ist daher fraglich, ob das ganze Präparat die gleiche Temperatur aufweist, oder ob es nicht ein Temperaturgefälle von der Wandung gegen die Mitte hin gibt. Dies ist sowohl für die Konstanz des Wasserstoffwertes als aber auch für die Wirksamkeit des Präparates als Absorptionsmittel von ausschlaggebender Bedeutung.

Zusammenfassung.

1. Bei Verbrennung von stickstoffhältigen organischen Stoffen in der Elementaranalyse wird nur ein Teil des Stickstoffes zu Stickstoffdioxyd oxydiert. Bei Verbindungen, in welchen die Oxydstufe

des Stickstoffes schon vorgebildet ist (Nitro- und Nitrosoverbindungen), werden bis zu 50% des Stickstoffes zu Stickstoffdioxyd oxydiert. Bei anderen Stickstoffverbindungen dagegen nur 5—30%.

2. Die Menge des gebildeten Stickstoffdioxydes ist, abgesehen von der Struktur der organischen Verbindung, weitgehendst abhängig von der Art der Verbrennungsmethode, zum geringen Teil auch vom angewandten Katalysator.

3. Die günstigsten Bedingungen für die Mikro-Elementaranalyse liegen in der Anwendung von 0,2 bis 0,3 g trockenen Bleidioxydpulver im Schiffchen. Bei Überlastung des Präparates zeigt sich die Verminderung seiner Wirksamkeit zuerst in einem allmählichen Ansteigen der Wasserstoffwerte, später, bei stärkerem Versagen des Präparates, durch stark erhöhte Wasserstoffwerte und auch stark erhöhte Kohlenstoffwerte.

Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions.

II. 1,6-Dinitritotetramminocobaltic Chloride (Croceocobaltic Chloride).

By

Leo K. Yanowski and Walter A. Hynes.

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

(Eingelangt am 26. Juni 1937.)

It was decided to make the croceo type of cobalt complexes the second in this series of studies, because this was the class of compounds to which we referred in our first paper [1] as "differential reagents for certain anions which offer difficulties in separation during their quantitative determinations" [2]. Croceocobaltic chloride, belonging to the 1,6- or trans class, contains two nitrito

[1] W. A. Hynes and L. K. Yanowski, Mikrochemie, in press.

[2] H. T. Yagoda, private communication.

groups instead of two of the co-ordinated ammonia molecules. Later papers shall deal with the reactions of its spatial isomer, i. e., the flavo, cis or 1,2- series of salts, followed by a consideration of the monosubstitution products.

S. M. JOERGENSEN[3] prepared the croceo salts, studied their reactions, and even suggested the use of croceocobaltic nitrate, $Co(NO_2)_2(NH_3)_4NO_3$, as a reagent for the determination of the chromate and dichromate ions. Up to the present, however, we have been unable to find any actual utilization of this complex cation as a reagent.

Experimental Part.

The reagent, croceo- or 1,6-dinitritotetramminocobaltic chloride, $Co(NO_2)_2(NH_3)_4Cl$, was prepared according to BILTZ, HALL and BLANCHARD[4]. A saturated aqueous solution (approximately 0,1 M). was used for the reactions. The chloride was selected because the luteo chloride had been previously employed. For purposes of comparison, a drop of the reagent solution was evaporated on the slide. Crystals forming in the drop appeared slightly different from those found after complete evaporation as shown in the composite figure 1.

The sample substances and the technique were the same as those employed in the previous work. Use of cover slips was found to be unnecessary. As in the previous case, crystal formations were checked against those obtained on evaporation of the solutions of the test substances alone, and only those which differed characteristically from the crystals of the reagent and of the test substance were considered.

Oxalate ion:— A 1% solution of the anion (15,2 mg. of $Na_2C_2O_4$/ml.) reacted with the reagent to form twinned prisms immediately (Fig. 2). These prisms formed in 8 minutes in a 0.1% solution. L. I.:— 20 γ of $C_2O_4^=$.

Orthovanadate ion:— A 1% solution of the anion (16 mg. of Na_3VO_4/ml.) gave small cigar-shaped crystals toward

[3] Z. anorg. allg. Chem., **5**, 147 (1894).

[4] Laboratory Methods of Inorganic Chemistry, 2nd Ed., p. 180, Wiley (New York, 1928).

the center of the drop and mushroom-shaped crystals at the edge of the drop in 8 minutes. L. I.:— 0,2 mg. of $VO_4^{\equiv}$ (Fig. 3).

Sulfite ion:— A 1% solution of the anion (15,75 mg. of Na_2SO_3/ml.) formed cubes and oblongs in 5 minutes, with prisms forming in 8 minutes (Fig. 4). L. I.:— 0,2 mg. of $SO_3^{=}$.

Chromate ion:— A 1% solution of the anion (16,7 mg. of K_2CrO_4/ml.) furnished rapidly growing trees and fern formations immediately. Stars and rosettes also formed in 7 minutes when diluted to 0,05% (Fig. 5). L. I.:— 10 γ of $CrO_4^{=}$.

Dichromate ion:— A 1% solution of the anion (13,6 mg. of $K_2Cr_2O_7$/ml.) reacted to form rosettes which are of a good size in 16 minutes, accompanied by gas evolution at the edge of the drop (Fig. 6). L. I.:— 0,2 mg. of $Cr_2O_7^{=}$.

Bifluoride ion:— A 1% solution of the anion (20 mg. of KHF_2/ml.) reacted immediately to form slowly-growing hexagonal platelets. If not noted in the first 5 minutes, these may be missed owing to fusion with separating reagent crystals. Irregular oblong platelets appear in 4 minutes when the test solution is diluted to 0,2% of anion, but 15 minutes elapsed before formation of the characteristic hexagons (Fig. 7). L. I:— 40 γ of HF_2^{-}.

Insufficiently characteristic crystals were obtained with the following anions:— bromide, bicarbonate, carbonate, iodide, malonate, nitrate, orthoarsenate, pyrophosphate, thiocyanate and thiosulfate. Of these, the pyrophosphate and thiosulfate ions furnished feathery crystal aggregates which are quite similar, the latter being slightly larger. In like manner, similar crystal formations are obtained with carbonate and bicarbonate ions, while a third type of similar crystal forms was observed with nitrate, orthoarsenate, iodide and thiocyanate ions. The malonate ion forms matted clumps of very fine slender needles, while the bromide ion gives rise to more or less rounded cubes.

Non-characteristic crystal formations were obtained with boric, salicylic and succinic acids, and the alkali metal salts of the following anions:— bisulfite, dithionate, iodate, metaborate, nitroprusside and persulfate.

Turbidities of varying densities, which did not crystallize even when the ten minute time limit was greatly exceeded, were formed

by tartaric acid, barium sulfide, ammonium bisulfide and the alkali metal salts of the following anions:— bitartrate, ferricyanide, ferrocyanide, metaphosphate, metasilicate, metavanadate, molybdate, orthoarsenite, orthophosphate, phosphomolybdate, phosphotungstate, pyroantimonate, selenate, selenite, silicotungstate, succinate, tellurate, tellurite, tetraborate, tungstate and xanthate.

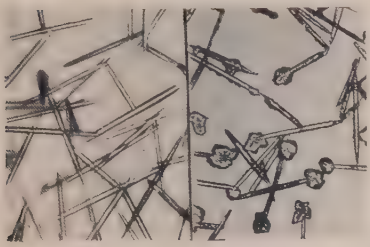
No reactions were obtained with benzoic, citric, formic, maleic, naphthionic, oxalic, phosphomolybdic, phosphotungstic, sulfanilic, sulfosalicylic and uric acids, or with the ammonium or alkali metal salts of the following anions:— acetate, azide, benzoate, biniodate, bisulfate, borotartrate, bromate, chlorate, chloride, citrate, cobaltinitrite, fluoride, fluosilicate, formate, nitrite, perchlorate, permanganate, salicylate, sulfate and tartrate.

Croceocobaltic ion is not nearly as reactive as was the luteocobaltammine complex. We would recommend the croceo salt only for identification of oxalate, chromate, dichromate and bifluoride ions. With these anions the precipitates are characteristically crystalline and form at relatively high dilutions, except in the case of the dichromate ion.

Summary.

The following anions gave characteristic crystalline reaction products with dinitritotetramminocobaltic chloride:— bifluoride, chromate, dichromate, orthovanadate, oxalate and sulfite. The crystallizations obtained with oxalate, chromate, dichromate and bifluoride ions are sufficiently characteristic to be useful for the detection and identification of these anions.

L. K. Yanowski and **W. A. Hynes,** Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions.



1

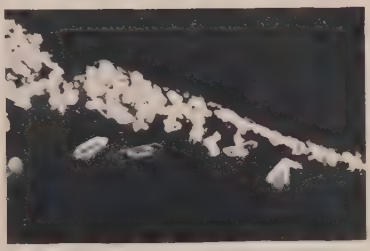
2

3

4

5

6



7

Explanation of Plate.

Tests with Dinitritotetramminocobaltic Chloride Reagent. 1. Reagent alone, 200×; left portion, crystals formed in solution; right portion, drop evaporated nearly to dryness; 2. Oxalate, 200×; 3. Orthovanadate, 200×; 4. Sulfite, 120×; 5. Chromate, 20×; 6. Dichromate, 20×; 7. Bifluoride, 200×.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Bemerkung zur Arbeit: „Comparative Microscopic Tests of Anabasine and its Related Compounds, its Purification and some Physical Constants" von M. E. Zerbey, M. T. Orinick und M. L. Willard.[1]

Von

A. G. Sokoloff.

Aus dem Forschungsinstitut für Düngemittel und Schädlingsbekämpfung, Moskau.

(Eingelangt am 11. August 1937.)

Der Inhalt obengenannter Arbeit ist offensichtlich durch ungenügende Kenntnis der in der Sowjetunion über Anabasin erschienenen Veröffentlichungen zu erklären.

Im ersten Teil ihrer Arbeit schlagen die Verfasser vor, die Trennung des Anabasins vom Lupinin mit Hilfe fraktionierter Vakuumdestillation vorzunehmen. Sie sprechen dabei die Ansicht aus, daß diese Methode einfacher ist, als der Weg über Benzoylierung oder Nitrosierung des Anabasins. Die Methode der Verfasser ist tatsächlich einfacher, aber die Ausbeuten sind sehr gering, da die Siedepunkte der beiden Alkaloide sehr nahe liegen. Außerdem scheinen die Verfasser kein reines Anabasin erhalten zu haben, wie dies aus den mitgeteilten Konstanten (Refraktion, Dichte, optische Aktivität) hervorgeht. Des weiteren erstarrte das Produkt beim Abkühlen nicht kristallinisch.

Der Verfasser dieser Bemerkung hat bereits 1935 ein in Alkohol unlösliches kieselfluorwasserstoffsaures Salz des Anabasins beschrieben, welches die Bearbeitung einer sehr einfachen Methode zur Abtrennung des Anabasins aus dem Gemisch der Anabasisalkaloide ermöglichte[1]. Das auf diesem Wege hergestellte Anabasin hat nach Angaben von J. Weichherz einen bei $+9.5^{0}$ liegenden Schmelzpunkt. Bei geeigneter Alkoholkonzentration wird das Anabasin quantitativ gefällt, auf welche Tatsache auch eine neue analytische Bestimmungsmethode begründet werden konnte.

[1] Mikrochemie **21**, 171, 1937.

Der zweite Teil der Arbeit obiger Verfasser ist der qualitativen Unterscheidung des Anabasins vom Nikotin gewidmet. Es wurde eine ganze Reihe verschiedener Salze beschrieben, aber auf die gestellte Frage wurde keine klare Antwort erhalten.

Das obenerwähnte kieselfluorwasserstoffsaure Salz ermöglicht auch den qualitativen Nachweis des Anabasins, da diese Verbindung sich in ihrer Unlöslichkeit in Methylalkohol von der gleichen Verbindung des Nikotins scharf unterscheidet (1, 3, 2). Die charakteristischen nadelförmigen Kristalle des Anabasinsiliko-

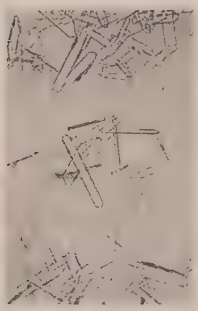


Abb. 1.

Abb. 2.

fluorids, die sich beim Hinzufügen von Methyl- (Abb. 1) oder Äthylalkohol (Abb. 2) und Kieselfluorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des Anabasinsalzes bilden, sind auf beigefügten Mikrophotographien zu ersehen.

Literatur:

1. A. G. Sokoloff, Chem. pharm. Ind. (russ.), 1935, Nr. 3, S. 162.
2. Arb. des Forschgs.-Inst. Düngemittel und Schädl.-Bekämpf. 1937, Bd. II (Im Druck. Zwei Mitteilungen).
3. S. A. Katz, Ztschr. anal. Chem. **108**, 408, 1937.
4. S. Norkina, T. Narkusieff und A. Orechoff. Ztschr. allg. Chem. (russ.), **7**, 951, 1937.

Die Bestimmung von Kupfer in Milch und Milchprodukten.

Von

Josef Krenn.

Bundeslehr- und Versuchsanstalt für Milchwirtschaft in Wolfpassing, Niederösterreich.

(Eingelangt am 16. Oktober 1937.)

Der Kupfergehalt der Milch war in den letzten Jahren vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen. Durch das gehäufte Auftreten eines eigenartigen Geschmacksfehlers bei Milch und Milchprodukten wurde man auf die Kupferaufnahme dieser Produkte während ihrer Behandlung und Bearbeitung aufmerksam. Heute wissen wir, daß die Milch bei der ausgedehnten Verwendung von Kupfer und Kupferlegierungen im Molkereimaschinenbau reichlich Gelegenheit hat, manchmal nicht unbedeutende Mengen an Kupfer aufzunehmen. Über den dadurch bedingten Fehler, seine Ursachen, Entstehung und Bekämpfung soll hier nicht die Rede sein, sondern es soll über den Kupfergehalt der Milch und über eine einfache Methode zu seiner Bestimmung berichtet werden.

Im Laufe der diesbezüglichen Studien gelangte man zu der Erkenntnis, daß die Milch schon von Natur aus einen bestimmten Kupfergehalt aufweist, den man als den originären Kupfergehalt der Milch bezeichnet. Dieser ist strenge von jenem zu unterscheiden, den die Milch erst während ihrer Bearbeitung aufnimmt und den wir als den zusätzlichen Kupfergehalt bezeichnen wollen.

Das originäre Vorkommen von Kupfer in der Milch kann uns nicht in Erstaunen setzen, nachdem wir wissen, daß das Kupfer zu den lebenswichtigen Elementen gehört und bei der Hämoglobinbildung des Blutes vielleicht eine noch größere Rolle spielt als das Eisen. So wurde auch Kupfer im menschlichen Blute gefunden, und zwar bestimmte zum Beispiel A. Sachs, V. E. Levine und A. A. Fabian[1] den durchschnittlichen Kupfergehalt im Blute von Män-

[1] Kupfer und Eisen im menschlichen Blut. Arch. internal. Med. **55**, 227 (1935) u. **58**, 523 (1936).

ner und Frauen mit 0,132 mg, bei Kindern im Alter von 1½ Monaten bis 15 Jahren mit 0,171 mg und bei Neugeborenen mit 0,083 mg in 100 ccm. Nach anderen Angaben soll der Gesamtkupfergehalt des erwachsenen Menschen um 100—150 mg liegen und sein Kupferbedarf etwa 2 mg pro Tag betragen. Dieser tägliche Kupferbedarf muß durch den Kupfergehalt unserer Nahrungsmittel gedeckt werden, welch letztere auch alle mehr oder weniger Kupfer enthalten.

Über den Kupfergehalt von Milch und Milchprodukten liegen eine große Anzahl von Arbeiten vor. Die darin enthaltenen Angaben über die Größe des Kupfergehaltes zeigen manchmal ziemliche Umstimmigkeiten, die aber wahrscheinlich auf die verschiedenen Bestimmungsmethoden zurückzuführen sind, die zu diesem Zwecke von den einzelnen Autoren Anwendung gefunden haben. Von diesen Arbeiten seien nur einige wenige erwähnt. W. Grimmer [2] gibt den originären Kupfergehalt für Kuh- und Ziegenmilch mit etwa 0,2—0,3 mg pro Liter an. L. W. Conn, A. H. Johnson, H. A. Trebler und V. Karpenko [3] fanden den Kupfergehalt für reine Rohmilch von 0,051—0,132 mg pro Kilogramm schwankend, mit einem Mittelwert von 0,077 mg pro Kilogramm. Bei pasteurisierter Milch bestimmten sie denselben mit 0,088—0,741 mg/kg und in Trockenmilch zu 1,37—17,15 mg/kg. Besonders bei der Trockenmilch sieht man deutlich, daß während des Herstellungsvorganges die Milch aus den verwendeten Apparaturen, die sie zu durchlaufen hat, beträchtliche Mengen Kupfer aufgenommen hatte. Auch bei der pasteurisierten Milch ist die Kupfergehaltserhöhung ganz beachtlich, denn sie beträgt gegenüber der reinen Rohmilch nicht weniger als 70—460%. Nach N. D. Sylvester und L. H. Lampitt [4] enthielt mit Vorsicht ermolkene Milch 0,09—0,17, im Mittel 0,12 mg Kupfer pro Kilogramm. Weitere interessante Angaben enthält eine Arbeit von A. Broek und L. K. Wolff [5]. Nach diesen

[2] Milch und Metalle. Milchwirtsch. Forsch. **16**, 435 (1934).

[3] Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Milch. Ind. Eng. Chem., An. Ed. **7**, 15 (1935), ref. C. **1935**, II, S. 2303.

[4] Die Bestimmung des Kupfers in Lebensmitteln, mit besonderer Berücksichtigung der Milch. Analyst **60**, 376 (1935).

[5] Der Gehalt von Kuhmilch an Cu, Zn und Mn. Acta brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. **5**, 80 (1935), ref. C. **1936**, I, 461.

Autoren enthielt nicht verunreinigte Milch von Weidekühen im Mittel 0,026 mg Kupfer im Liter mit Schwankungen von 0,015 bis 0,050 mg und Milch von Stallkühen 0,030 mg mit Schwankungen von 0,015—0,051 mg im Liter. Wie man sieht, ist der Kupfergehalt in diesen beiden Fällen praktisch gleich und die Autoren sagen auch, daß weder die Jahreszeit noch das Futter einen Einfluß auf den Kupfergehalt der Milch ausübt. Selbst bei Verfütterung von Kupfersulfat änderte sich der Kupfergehalt nicht.

Daß der Kupfergehalt der Milch durch die Fütterung nicht beeinflußt wird, sagt auch P. Schoorl in seiner Arbeit [6]). W. Liebscher [6a] hat bei seinem Versuche an Kühe Rübenblatt verfüttert, welches zum Zwecke der Bekämpfung des Erregers der Blattschwärze mit einem Kupferpräparat viermal bespritzt wurde und im Durchschnitt 96,5 mg Cu im Kilogramm Blatt enthielt. Die Milch, der mit diesem Futter gefütterten Kühe, wie auch die der Vergleichskühe, die also mit unbehandeltem Blatt gefüttert wurden, hatte nur 0,25 mg Cu/Liter. Diese jüngste Veröffentlichung über die Frage der Beeinflussung des Kupfergehaltes der Milch durch das Futter ist ein neuer Beweis, daß der Cu-Gehalt der Milch durch den Cu-Gehalt des Futters nicht beeinflußt wird, daß also Kupfer aus dem Futter nicht in die Milch übergeht.

Broek und Wolff bestimmten auch den Kupfergehalt von Kolostrum und fanden ihn zu 0.160 mg im Liter, welcher erhöhter Gehalt an Kupfer sechs Wochen nach der Geburt auf normale Mengen zurückgegangen war. Auch Frauenmilch zogen sie in den Kreis ihrer Untersuchung und bestimmten darin 0,455 mg pro Liter. W. E. Krauss und R. G. Washburn [7] bestimmten den Kupfergehalt einer Sammelmilch von Jersey- und Holsteinkühen und fanden 0,14—0,19 mg im Liter mit einem Durchschnitt von 0,16 mg. Auch sie sind der Ansicht, daß der Kupfergehalt der Milch sowohl von der Fütterung als auch von der Jahreszeit unabhängig ist.

[6] Die Mineralisierung und Vitaminisierung von Milch. Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **79**, 4487 (1935), ref. C. **1936**, I, S. 218.

[6a] Der Einfluß der Verfütterung von mit Kupfer behandelten Rübenblättern an Kühe auf Menge und Beschaffenheit der Milch. Ber. d. XI. Milchw. Weltkongr. Berlin 1937, Bd. I, S. 130—34.

[7] Der Eisen- und Kupfergehalt der Milch während einer Saison und seine Beziehung in der Entstehung von Anämie bei Ratten. Journ. biolog. Chem. **114**, 247 (1936).

J. Gangl[8] fand in der Milch 0,1—0,5 mg Kupfer, in der Wiener Marktmilch 0,5—2,0 mg pro Kilogramm. Chr. Zbinden[9] bestimmt den Kupfergehalt in einem Liter Kuhmilch zu 0,60 bis 0,85 mg, Ziegenmilch zu 0,45 mg, Frauenmilch zu 0,59 mg, pasteurisierte Milch zu 0,83—0,90 mg und kondensierter Milch zu 2,5 mg. Nach eigenen Untersuchungen[10] konnten in Milchproben verschiedenster Herkunft Kupfermengen von 0,10—0,60 mg im Liter festgestellt werden, wobei es sich bei den mit über 0,30 mg, vielleicht auch schon bei denen mit 0,25 mg, sicherlich um nachträglich mit Kupfer infizierte Milchproben handelte.

Auch in Butter konnte stets Kupfer nachgewiesen werden. Das im Rahm vorhandene Kupfer geht beim Butterungsprozeß in die Butter über und verursacht in dieser während der Lagerung sehr unangenehme Veränderungen in Geruch und Geschmack. Der Kupfergehalt von Molkereibutter beträgt meist weniger als 0,5 mg pro Kilogramm, der höchste Gehalt wurde mit 4,0 mg pro Kilogramm beobachtet.

Ein kurzer Blick soll noch auf die Frauenmilch geworfen werden. Ihr Kupfergehalt beträgt durchschnittlich 0,5—0,6 mg im Liter, ist also höher als der der Kuhmilch. Einige Arbeiten sollen auch hier angeführt werden. S. G. Zondek und M. Bandmann[11] fanden, daß der Kupfergehalt der Frauenmilch durchschnittlich dreimal so groß ist wie der der Kuhmilch (0,5—0,6 mg gegenüber 0.15—0,2 mg im Liter). N. K. De[12] kommt ebenfalls auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die indische Frauenmilch reicher an Kupfer ist als die indische Kuh-, Ziegen- und Büffelmilch.

---

[8] Metallvergiftungen durch Lebensmittel. Österr. Chem.-Ztg. 1937, Nr. 1, S. 20—25.

[9] Anwendung einer neuen Methode zur Mikrobestimmung des Kupfers in der Milch. Le Lait **12**, 481 (1932).

[10] J. Krenn, Der Kupfergehalt der Milch im Zusammenhang mit dem Geschmacksfehler „ölig-talgig". Ber. d. X. Weltkongr. f. Milchw., Rom-Mailand 1934, II. Abt., 133, S. 165—71.

[11] Kupfer in Frauenmilch und Kuhmilch. Klinische Wochenschr. **1931**, II, S. 1528—31.

[12] Spektrographische Untersuchungen einiger indischer Milcharten. Indian Journ. of med. Res. **22**, 499 (1935), ref. C. **1935**, II, S. 3315.

Aus dieser Zusammenstellung, die keineswegs vollständig sein will, ersieht man, daß die Angaben über den Kupfergehalt der Milch, wie schon eingangs erwähnt, ziemliche Unstimmigkeiten zeigen. Man kann jedoch annehmen, daß der originäre Kupfergehalt der Milch bei etwa 0,2 mg pro Liter liegt mit einem Maximum von 0,25—0,30 mg.

Und nun zum eigentlichen Thema dieser Arbeit, zur Bestimmung des Kupfergehaltes selbst. Hier sind eine große Zahl von Methoden im Laufe der Zeit vorgeschlagen worden. Die meisten Methoden bestimmen das Kupfer kolorimetrisch, was auch bei den geringen Mengen, um welche es sich bei der Milch handelt, sicherlich die brauchbarste Methodik darstellt. Wichtig ist die vorbereitende Aufarbeitung des vorliegenden Materiales und hier ergeben sich bei den einzelnen Methoden wesentliche Unterschiede. Zunächst soll wieder eine kurze Übersicht über die jüngste Literatur auf diesem Gebiete gegeben werden.

L. W. Conn, A. H. Johnson, H. A. Trebler und V. Karpenko[3] scheiden das Kupfer zunächst mit Schwefelwasserstoff oder auch mikroelektrolytisch ab und beseitigen so jede Verunreinigungsmöglichkeit, filtrieren oder, was den Autoren besser erscheint, schleudern den Niederschlag ab und bestimmen das Kupfer kolorimetrisch nach der Na-Diäthyldithiocarbamatmethode. Nach dieser Methode lassen sich nach Angabe der Autoren noch 0,002 mg Kupfer genau bestimmen. Die Na-Diäthyldithiocarbamatmethode wurde von Th. Callan und J. A. R. Henderson[13] ausgearbeitet und verwendet eine 0,1%ige wässerige Lösung von Diäthyldithiocarbamat, $(C_2H_5)_2N$. CSSNa, mit welcher minimale Mengen von Kupfer eine braune Färbung geben. N. D. Sylvester und L. H. Lampitt[4]) verwenden ebenfalls die Na-Diäthyldithiocarbamatmethode, nur scheiden sie das Kupfer aus der durch Veraschen der Milch mit Schwefelsäure erhaltenen Asche durch Ausschütteln mit einer 0,15%igen Lösung von Diphenylthiocarbazon in Chloroform ab. Die Genauigkeit dieser Methode ist nach genannten Autoren ± 0,02 mg pro Kilogramm Milch. G. Schwarz

[13] Neues Reagens für die kolorimetrische Bestimmung kleiner Kupfermengen. Analyst **54**, 650 (1929), ref. C. **1930**, II, S. 2924.

und O. Fischer [14] schließen die Milch mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure auf und schütteln die wasserklare Lösung, welche frei von Salpetersäure sein muß, mit einer Lösung von Diphenylthiocarbazon (Dithizon) in Tetrachlorkohlenstoff zur Bildung der Dithizon-Kupferverbindung aus und bestimmen die Extinktion dieser Komplexverbindung mittels des Stufenphotometers. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Extinktionskoeffizienten wird dann der Kupfergehalt berechnet. Chr. Zbinden [9] hat bei seinen Untersuchungen die Milch verascht, die Asche in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und heiß filtriert. Das Filtrat wurde nun elektrolysiert und sodann der Strom umgekehrt. Das Kupfer wird nun gelöst und die dazu erforderliche Zeit am Potential der Pole abgelesen. Die mittlere Fehlergrenze für diese Methode gibt der Autor mit ± 0,3% an. Eine russische Arbeit von R. I. Lirzmann und L. M. Kuhlberg [15] verwendet zur Bestimmung von Kupfer in Nahrungsmitteln die Bildung von Toluidinblau bei Einwirkung von Kupfersalzen auf Ortho-Toluidin bei Gegenwart von Alkalirhodanid, doch wurde diese Methode für Milch und Milchprodukte noch nicht erprobt.

Bei der Kupferbestimmung in Milch sind stets drei Arbeitsgänge zu unterscheiden. Erstens die Zerstörung der organischen Substanz, zweitens die Abscheidung oder Isolierung des Kupfers und drittens die eigentliche Bestimmung der vorhandenen Kupfermenge.

Ich habe mir für meine Bestimmungen von Kupfer in Milch und Milchprodukten einen Arbeitsgang zurechtgelegt, bei welchem verhältnismäßig rasch zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden und welchen ich nun nachfolgend beschreiben möchte.

Die Zerstörung der organischen Substanz kann entweder durch Veraschung oder durch Aufschließen erfolgen. Beide Wege sind bei den verschiedenen Methoden eingeschlagen worden.

---

[14] Die Bestimmung von Metallen in Milch und Milcherzeugnissen. II. Mitt. Die Bestimmung von Kupfer in Milch, Kondensmilch, Milchpulver, Rahm, Butter und Milchzucker. Milchwirtsch. Forsch. **18**, 196 (1936).

[15] Eine neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Kupfers in Nahrungsmitteln. Problems Nutrit. (russ.: Woprossy Pitanija) 5, Nr. 3, 45—60 (1936), ref. C. **1937**, II, S. 2090.

Tabelle 1.

Vergleich der Ergebnisse der Kupferbestimmung in Milch bei Anwendung der Veraschung und des Aufschlusses mit Salpetersäure-Perchlorsäure.

Bezeichnung der Proben	Gefunden mg Cu im Liter		
	bei Veraschung	beim Aufschluß	Differenz
Milch, Probe A	0,17	0,17	± 0,00
Milch, Probe B	0,32	0,34	+ 0,02

Bei vorsichtiger Veraschung, d. h. bei Nichtanwendung von hohen Glühtemperaturen, ist es für den Ausfall der Kupferbestimmung vollkommen gleichgültig, ob naß oder trocken verbrannt wird. Ich habe mich für den Aufschluß, für die nasse Verbrennung, entschieden, da mir hiebei Verluste an Kupfer weniger leicht möglich erscheinen, als bei der Veraschung bei den verhältnismäßig hohen erforderlichen Temperaturen. Die Milch oder das betreffende Milchprodukt, wie Käse oder Butter, wird in einem geräumigen KJELDAHL-Kolben mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und bis zum Auftreten weißer Nebel von SO_3 vorsichtig erhitzt. Bei Milch oder anderen stark wasserhaltigen, flüssigen Produkten ist das Wasser vorher durch Abdunsten zu entfernen. Nach Erkalten des Inhaltes wird, wenn erforderlich, eventuell neuerlich Schwefelsäure hinzugegeben und nach weiterer Zugabe von konzentrierter Salpetersäure und 20%iger Perchlorsäure vorsichtig aufgeschlossen und das Erhitzen solange fortgesetzt, bis der Aufschluß vollkommen farblos und wasserklar geworden ist. Bei größeren Mengen an vorhandener organischer Substanz muß mehrmals Salpetersäure und Perchlorsäure zugegeben werden. Beim Erhitzen ist Vorsicht zu gebrauchen und ein stärkeres Erhitzen darf erst nach Verschwinden der N_2O_4-Dämpfe einsetzen. Die Notwendigkeit eines erneuten Zusatzes an Salpetersäure und Perchlorsäure bemerkt man am Auftreten weißer Nebel. Ist der Aufschluß beendet, bringt man den Inhalt des KJELDAHL-Kolbens quantitativ

in eine große, nicht zu tiefe Porzellanschale (Abdampfschale), dampft am Wasserbade und anschließend am Sandbade bis zur Trockne ein und raucht bis zum Verschwinden der weißen Nebel ab. Die Entfernung der Schwefelsäure durch das Abrauchen hat möglichst vollständig zu erfolgen. Der Rückstand wird in heißer verdünnter Salzsäure aufgenommen und damit ist die erste Phase der Methode, die Zerstörung der organischen Substanz, beendet.

Nunmehr folgt die Abscheidung, bzw. die Isolierung des vorhandenen Kupfers. Die Möglichkeiten sind hier sehr groß, wie ja der vorstehend gebrachten kurzen Literaturübersicht entnommen werden kann. Ich habe mich entschlossen, das vorhandene Kupfer nach SPACU mit Pyridin und Rhodanammonium in die in Wasser schwer lösliche Komplexverbindung $[Cu(C_5H_5N)_2] . (CNS)_2$ überzuführen, die sich in Chloroform mit grüner Farbe löst. Vorher ist es aber notwendig, die großen Mengen von Kalk und Phosphorsäure, die bei der nachfolgenden Kolorimetrierung störend wirken würden, zu entfernen. Dies wird durch Ausfällen mittels Ammoniak in großem Überschuß bewirkt, wobei das vorhandene Kupfer in Form einer komplexen Kupferammoniakverbindung in Lösung bleibt. Die in der Porzellanschale befindliche salzsaure Lösung wird zunächst durch langsames Zugeben von konz. Ammoniak neutralisiert. Bei weiterem Zugeben von Ammoniak entsteht eine große Menge eines weißen, gallertigen Niederschlages, der hauptsächlich aus Calcium und Phosphorsäure besteht. Die Zugabe von Ammoniak wird bis zu einem starken Überschuß fortgesetzt, damit alles Kupfer sicher in die Komplexverbindung übergeht. Nun wird filtriert und der Niederschlag anhaltend mit verdünntem Ammoniak nachgewaschen. Das Filtrat, in dem sich nun alles Kupfer gelöst befindet, wird nunmehr zur Trockne eingedampft. Es empfiehlt sich, zur Lösung des Aufschlusses möglichst wenig Salzsäure zu nehmen, um nicht zuviel Ammoniumchlorid zu erhalten. Der nach Abdampfen des Filtrates erhaltene Rückstand wird nunmehr in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung zur Bestimmung des Kupfers verwendet.

Daß durch den neuen Weg der Ausfällung der störenden Stoffe durch NH_3 und der Inlösunghaltung des gesamten Kupfers durch

überschüssiges NH_3 kein Kupfer der Bestimmung entgeht, zeigte sich in mehreren Versuchen, von denen einer hier mitgeteilt werden soll. Bei diesen Versuchen wurde zunächst der Kupfergehalt einer Milch bestimmt und nun dieser Milch in Form von $CuSO_4$-Lösung bekannte Mengen Cu zugesetzt und nachgesehen, ob diese zugesetzten Mengen von Kupfer bei der zu prüfenden Arbeitsweise wiedergefunden werden. Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgte bei allen diesen Versuchen durch den vorhin beschriebenen Aufschluß.

Tabelle 2.

Bestimmung von verschiedenen Mengen zugesetzten Kupfers zu Milch.

Probe	Zugesetzte mg Cu		
	Gefunden	Berechnet	Differenz
Milch	0,17	—	—
„ + 0,1	0,26	0,27	— 0,01
„ + 0,2	0,36	0,37	— 0,01
„ + 0,3	0,47	0,47	± 0,00
„ + 0,4	0,55	0,57	— 0,02
„ + 0,5	0,66	0,67	— 0,01
„ + 0,6	0,78	0,77	+ 0,01
„ + 1,0	1,15	1,17	— 0,02

Diese Reihe wurde mehrmals wiederholt und immer ergab sich eine Genauigkeit von ± 0,02 mg Cu im Liter. Diese Genauigkeit muß als sehr gut bezeichnet werden und berechtigt diese Methode zur Kupferbestimmung in Milch ohne weiteres anzuwenden. Die Bestimmung könnte nun nach einer der vorhin beschriebenen Methoden ausgeführt werden. Wie schon erwähnt, wählte ich die Methode nach Spacu. Die Lösung wird mit 5 ccm 20%iger Salzsäure angesäuert, nachdem sie vorher in einen kleinen Schütteltrichter (Scheidetrichter) gebracht worden ist. Nun setzt man 0,5 ccm einer 5%igen wässerigen Lösung von Rhodanammon und im Überschuß reines Pyridin zu. Nach jedem Zusatz wird gründlich durchgeschüttelt. Die gebildete Kupferverbindung wird nun-

mehr mit genau 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Nach mehrmaligem, kräftigem Schütteln wird einige Stunden absitzen gelassen. Es scheidet sich unten die grün gefärbte Chloroformschichte ab, die das gesamte Kupfer gelöst enthält. Das Chloroform wird in ein Kolorimeterrohr abgelassen und nun nach einer der gebräuchlichen Methoden kolorimetriert.

Die Vergleichslösungen müssen in gleicher Weise hergestellt werden wie die Untersuchungslösung. Die Untersuchung des Niederschlages bei der Ammoniakfällung auf Kupfer ergab stets ein negatives Resultat. Ebenso konnte in der im Schütteltrichter zurückgebliebenen Flüssigkeit kein Kupfer mehr nachgewiesen werden.

Diese hier beschriebene Methode wurde bereits vielfach erprobt und mit anderen Methoden verglichen. Sie ist sehr leicht und rasch

Tabelle 3.

Kupferwerte für Milch, erhalten nach der hier beschriebenen Methode.

Art der Milch	mg Cu/Liter
Pasteurisierte Molkerei-Sammelmilch	0,35, 0,53, 0,45 0,60
Rohe Mischmilch (mit Geschmacksfehler)	0,30, 0,45, 0,38 1,10
Rohe Mischmilch (ohne Geschmacksfehler)	0,28, 0,20 0,22, 0,20, 0,25, 0,30
Rohe Mischmilch (nach dem Melken)	0,10
Gleiche Milch (nach Durchgang durch eine Pumpe)	0,60
Gleiche Milch (nach Durchgang durch eine 15 Min. leer gelaufene Pumpe)	1,60
Rohe Früh-Mischmilch	0,20, 0,30, 0,17
Rohe Abend-Mischmilch	0,15, 0 12, 0,10, 0,20
Emmentalerkäse	0,59 mg%
	0,24 mg%

auszuführen und hat in allen Fällen gute und brauchbare Resultate ergeben. Etwas zeitraubend ist wohl der Aufschluß, da ja wegen der geringen Mengen an zu bestimmendem Kupfer stets größere Mengen an Milch oder Milchprodukten zur Verarbeitung genommen werden müssen. Man kann ohne weiteres auch die Milch direkt veraschen, obwohl der Zeitgewinn auch hier nicht sehr beträchtlich ist.

Zum Schluß sollen noch einige Ergebnisse von Kupferbestimmungen angeführt werden, die nach der hier beschriebenen Methode erhalten wurden. Ihre Zahl ist bereits außerordentlich groß und werden in der vorstehenden Tabelle nur einige wenige Beispiele herausgegriffen.

Die Methode kann in der hier beschriebenen Form sicherlich auch bei anderen Nahrungsmitteln, wie auch bei biologischem Material angewendet werden, doch liegen bisher darüber noch keine praktischen Erfahrungen vor.

Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineral-Analyse. VI. Serie.

Von

Ardoino Martini.

(Aus dem „Instituto de Investigaciones Microquímicas" de la Universidad Nacional del Litoral-Rosario-Argentinien.)

(Eingelangt am 9. September 1937.)

I. Eine neue mikrochemische Reaktion der Kationen Cs und Rb.

Die bekanntesten mikrochemischen Reaktionen der Alkali-Kationen, mit Ausnahme des Na und Li, ferner auch die des Be, die ein von den übrigen verschiedenes Verhalten zeigen, sind diejenigen, welche mit Platinchlorid und mit Blei- und Kupfernitrit eintreten und bei denen sich oktaedrische, stark licht brechende und glänzende Kristalle bilden, deren Zusammensetzung der Grundformel M_2PtCl_6 entspricht, oder auch rechteckige oder quadratische

Tafeln von schwärzlich-brauner Farbe, die Verbindungen der Grundformel $M_2CuPb(NO_2)_6$ darstellen. Die einen wie die anderen sind isomorphe Verbindungen, die sich nur durch ihre Größe unterscheiden; sie sind veränderlich innerhalb der Mikron-Grenze und schwer unterscheidbar in Mischungen. Da sie ferner dem Konzentrationsgrad der Lösungen, der angewandten Technik und anderen Begleitumständen unterworfen sind, können diese Reaktionen nur als Gruppen-Reaktionen gewertet werden, sodaß es nötig erscheint, andere, spezifische Reaktionen zur Feststellung der Natur der Kationen aufzusuchen. Von diesen gibt es aber sehr wenige und auch nicht leicht durchführbare, wenn der Experimentator die

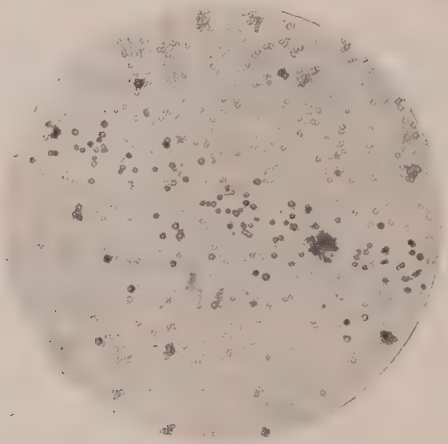


Abb. 1.

mikrochemische Technik nicht völlig und einwandfrei beherrscht. So kann man das Ammonium NH_4 durch Hinzufügung einer kleinen Menge einer 20%igen Lösung von Natronlauge erkennen, um das Ammoniumsalz in Ammoniak zu verwandeln und dies letztere dann durch die Reaktion von Denigès nachzuweisen, die darin besteht, daß man es erst mit essigsaurem Formol in Urotropin umformt, das dann mit Jod-Jodkaliumlösung zahlreiche rhombische oder hexagonale Kristalle von roter Farbe bildet. Das Rb und Cs erkennt man mit (Doppel)-Silber- und Goldchlorid; bei dem erstgenannten (Rb) Element erhält man einige längliche Prismen von roter Farbe, beim zweiten (Cs) einige kleine, schwarze, kreuzför-

mige Kristalle. Die von mir vorgeschlagene Reaktion erlaubt, Cs und Rb zunächst von den übrigen Alkali-Kationen und mit Hilfe der Reaktion von EMICH dann auch das eine vom anderen zu unterscheiden. Die Technik ist folgende: Zu einem Tropfen der Lösung setzt einen kleinen Tropfen 20%igen Natriumbromids und dann einen zweiten kleinen Tropfen 20%igen Rhodiumchlorids zu. Man sieht, wie an der Oberfläche ein feines, irisierendes Häutchen entsteht. Nach Auflegen eines Deckglases beobachtet man unter dem Mikroskop eine Menge kleiner Oktaeder-Kristalle von gelblichweißer Farbe, stark brechend und glänzend, die langsam an Größe zunehmen (Abb. 1). In Lösungen von Cs- und Rb-Salzen 1 : 100 und 1 : 1000 vollzieht sich die Reaktion mit größter Sauberkeit; für stärkere Verdünnungen empfiehlt es sich, den Rückstand zu benutzen, der nach völligem Eindampfen über einer mäßigen Alkoholflamme verbleibt, oder noch besser, die von mir in einer früheren Arbeit vorgeschlagene Kollodium-Methode zu verwenden. In diesem Falle erreicht die Empfindlichkeit 0,1 Mikrogramm. Mit Rhodiumchlorid allein bilden sich einige kleine, farblose Sphäroide.

II. Eine neue spezifische Reaktion des Kations NH_4.

In einer in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit Prof. KISSERS „Über die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure zum mikro- und histochemischen Nachweis des Calciums“ [1] ist, nach Nennung verschiedener anderer Autoren über den analytischen Gebrauch der Pikrolonsäure, erwähnt, daß dieses Reagens mit NH_4, K, Na und Mg keine mikrochemisch nutzbaren Verbindungen eingeht. Das gleiche konnte ich durch Versuche feststellen, jedoch ausgenommen NH_4, das unter nachstehend von mir beschriebenen Bedingungen, bei welcher eine sehr charakteristische Reaktion auftritt, es ermöglicht wird, NH_4 von den übrigen Alkali-Kationen zu unterscheiden. Zu diesem Zweck fügt man auf einem Objektträger einen Tropfen von NH_4Cl-Lösung (1 : 100) einen Tropfen des nach der angegebenen Vorschrift zur Erkennung der Alkaloide hergestellten Reagens in Verdünnung 1 : 2 zu und erwärmt es langsam über einer Alkoholflamme. Unter dem Mikroskop sieht man zuerst an den Rändern

[1] Mikrochemie **1**, 25 (1923).

und dann auch in der Mitte einige gelbe Kristalle in Form von länglichen Prismen bilden, starkglänzend und von halbmetallischem Aussehen (Abb. 2). Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sie folgende optische Eigenschaften: ausgeprägter Dichroismus, starke Brechung, schräge Auslöschung mit Winkeln zwischen 25° und 45°. Sie gehören also zum triklinen System. Bis zu 10 Mikrogramm der Empfindlichkeit kann man die angegebene Technik anwenden; mit dem Eindampftropfen oder dem Kollodiumverfahren erreicht die **Empfindlichkeit 1 Mikrogramm.**

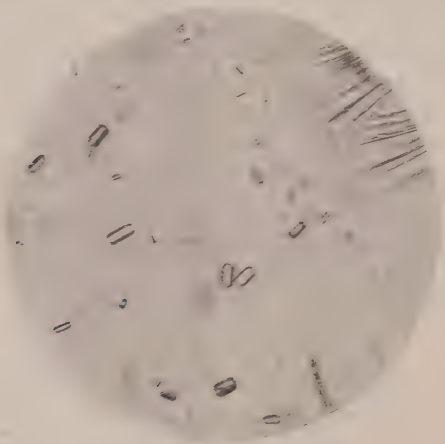


Abb. 2.

Wenn die Reaktion infolge der in normalen Verhältnissen gegebenen Anwesenheit anderer Kationen nicht eintritt, greift man auf die Eigenschaft der Ammoniaksalze, leicht sublimierbar zu sein, zurück, um dieselbe Reaktion mit dem Sublimat vorzunehmen.

III. Eine neue spezifische Reaktion des Kations Cu^{++}.

Wenn man einem Tropfen 1%iger Lösung von Kupferchlorid einen kleinen Tropfen gesättigter Lösung von Bernsteinsäure zufügt und dann eine kleine Menge Ammoniak, die Mischung mit einem Glasstäbchen rasch in Bewegung setzt, so beobachtet man die Bildung eines grünen Niederschlages, der unter dem Mikroskop

feine längliche Prismen von grüner Farbe aufweist, gerade oder leicht gebogen, einzeln oder in Sternform vereinigt (Abb. 3). Die Tatsache, daß Bernsteinsäure allein keine Reaktion ergibt und die Lösung am Ende des Versuchs bei Prüfung mit Lackmuspapier saure Eigenschaften zeigt, macht es wahrscheinlich, daß die gebildete Verbindung ein bernsteinsaures Kupferammonium darstellt. Um dies sicher festzustellen, wiederholte ich den Versuch makrochemisch. Den grünen Niederschlag hielt ich auf einem tarierten Filter zurück, wusch ihn mehrmals mit dest. Wasser, bis die filtrierte Flüssigkeit auf das NESSLER'sche Reagens nicht mehr

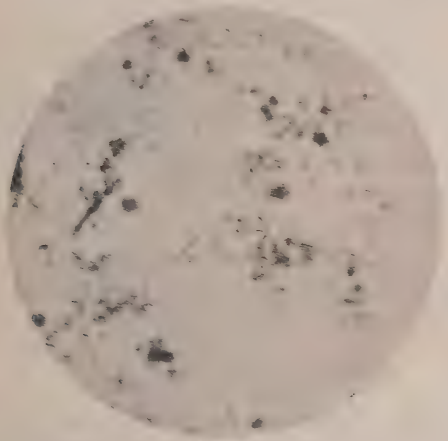


Abb. 3.

reagierte. Nach Entfernen vom Filter ließ ich den Niederschlag trocknen und brachte das trockene Pulver in ein, an einem Ständer senkrecht befestigtes Probierglas; darüber legte ich umgekehrt einen Objektträger mit einem Tropfen 10%igen Platinchlorid. Dann erwärmte ich das Probierröhrchen einige Minuten lang und entfernte dann den Objektträger. In der Mitte hatte sich ein Niederschlag gebildet, der unter dem Mikroskop die eigentümlichen oktaedrischen Formen zeigte, wie dies beim Ammoniumchlorid beobachtet wird. Bei Wiederholung des Versuchs in gleicher Anordnung, aber mit Ersatz des Platinchlorids durch das NESSLER'sche Reagens, erhielt ich ebenfalls ein positives Ergebnis. So bleibt

kein Zweifel darüber, daß die in der vorerwähnten mikrochemischen Reaktion erhaltene Substanz tatsächlich bernsteinsaures Kupferammonium ist.

Bei Ersatz des Ammoniaks durch verschiedene Amine bildeten sich in gleicher Weise kristallinische Verbindungen. Ich verwendete Methylamin, Dimethylamin, Benzylamin und Phenylamin. In allen Fällen bildeten sich grüne Kristalle (entsprechend den verschiedenen Bedingungen) vom gleichen Typ wie die des Ammoniaks. Bei Feststellung der Empfindlichkeit fand ich Reaktionsfähigkeit bis zu 0,1 Mikrogramm; bei derartigen höchsten Verdünnungen erscheint es aber ratsam, auf das Kollodium-Verfahren zurückzugreifen.

Über eine neue mikrochemische Differenzialreaktion des Brucins und Strychnins.

Von

Ardoino Martini.

(Aus dem „Instituto de Investigaciones Microquímicas" de la Universidad Nacional del Litoral-Rosario-Argentinien.)

(Eingelangt am 1. Oktober 1937.)

Mikrochemische Reaktionen auf Brucin und Strychnin sind in den Werken der Allgemeinen Mikrochemie (Behrens, Emich etc.) und in verschiedenen Sonderabhandlungen zahlreich beschrieben worden.

Wie ich durch Versuche nachweisen konnte, werden sie alle an Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit durch die Reaktion von Wasicky überragt. Diese besteht in der Anwendung einer wässerig-alkoholischen Lösung von Pikrolonsäure, die in Gegenwart von Lösungsmischungen von Brucin oder Strychnin typische, verschieden geformte Kristalle von Pikrolonaten beider Substanzen gibt, welche daher leicht voneinander zu unterscheiden sind. Selbst in Gewebeschnitten von Strychnos nux vomica und Strychnos Ignatii gelingt dies noch, wenn man die vom Verfasser vorgeschlagene Arbeitstechnik anwendet. Da die erwähnte Reaktion aber nur in

neutralen oder alkalischen Milieu eintritt und die Pikrolonsäure auch kristallinische Verbindungen mit verschiedenen Kationen (Ca, NH_4, Cu, Pb etc.) bildet, so ist ihre Anwendung in der Giftkunde nicht zu empfehlen, besonders aber nicht bei Eingeweide-Untersuchungen, weshalb diese Reaktion in der soeben erschienenen Abhandlung Prof. ROSENTHALERS „Toxikologische Mikroanalyse" auch keine Erwähnung findet. Ferner haben KOFLER und MÜLLER[1] beobachtet, daß die im Handel befindliche Pikrolonsäure (wie die Präparate von MERCK, KAHLBAUM etc.) beim Abdunsten von wässeriger oder 20%iger alkoholischer Lösung auf dem Objektträger außer den ihr spezifischen, noch andere Kristalle zurückläßt, die sich von denen der Pikrolonsäure durch höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit in Wasser oder Alkohol unterscheiden. Unter diesen gibt es solche, die sich bei einer Temperatur von 150—180° zersetzen und gerade oder gekrümmte Nadeln darstellen, die gewöhnlich zu Bündeln oder Garben vereinigt und denen ähnlich sind, die das Strychnin mit dem genannten Reagens bildet, daher leicht mit diesen verwechselt wird. In einer Arbeit von WHITMORE und SCHNEIDER[2] hatte ich eine Reaktion des Rhodiumchlorids auf 2%iges Brucin und eine andere des gleichen Salzes auf 2,5%iges Strychninchlorhydrat gefunden, die in beiden Fällen, nach Angaben der Autoren, kristalline Niederschläge gibt, jedoch zu Erkennung des Kations Rh in Gegenwart der übrigen Elemente der Platingruppe nicht verwertbar ist. Ich nahm mir nun vor, zuerst beide Reaktionen zu wiederholen, um sie nachzuprüfen (die vorstehenden Schlußfolgerungen eventuell zugleich bestätigt zu finden) und dann zu versuchen, ober die Umkehrungen der Reaktionen ein vielleicht besseres Ergebnis zur Feststellung des Brucins und Strychnins geben. Zu diesem Zwecke verwendete ich einen Mikrotropfen (0,01 cm^3) einer 1%igen Lösung von Brucinchlorhydrat und einen Mikrotropfen einer 1%igen Lösung von Strychninazetat auf zwei Objektträger; dann fügte ich je einen Tropfen Rhodiumchloridlösung zu. Beim ersteren Versuch erhielt

[1] L. KOFLER und F. A. MÜLLER, Über höher schmelzende Kristalle aus Pikrolonsäure. Mikrochemie, Molisch-Festschrift 1936, S. 271.

[2] W. F. WHITMORE and H. SCHNEIDER: The Microscopie Identification of the Elements of the Platinum Group and Gold (mit 31 Textabbildungen und 47 Tabellen), Mikrochemie **17**, 279 (1935).

ich einen reichlichen Niederschlag, der bei mikroskopischer Betrachtung die charakteristischen Kristallformen zeigte, die in der Mikro-

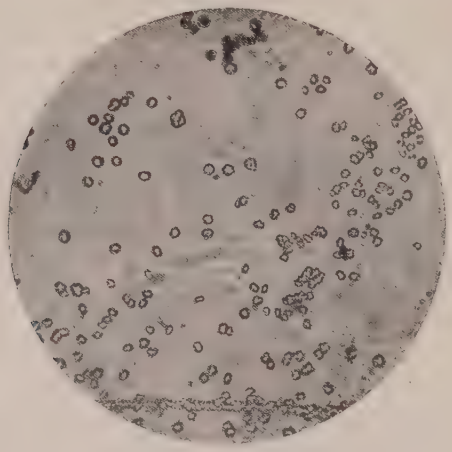


Abb. 1.

photographie (Abb. 1) wiedergegeben sind. Beim zweitgenannten Versuch bildeten sich kristalline Sphäroide, deren Form die Mikrophotographie (Abb. 2) zeigt. Versuche mit stärker verdünnten Lösungen zwecks Feststellung der Empfindlichkeit ergaben, daß

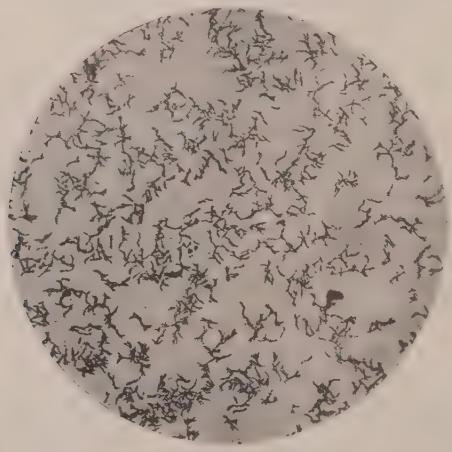


Abb. 2.

diese bis zu 1 Mikrogramm und bei Anwendung der Kollodiummethode bis 0,1 Mikrogramm reicht; beim zweiten Versuch reicht diese dagegen nur bis 10 Mikrogramm. Vom praktischen Gesichtspunkt aus ist diese Empfindlichkeit genügend, um die genannte Reaktion bei gerichtschemischen Untersuchungen vorteilhaft zu verwenden. In Lösungen, in denen beide Alkaloide zu gleichen oder verschiedenen Anteilen enthalten sind, ist die Feststellung jedes einzelnen möglich, wenn ihr Verhältnis innerhalb enger Grenzen bleibt (1 : 1, 1 : 2 etc.). In anderem Falle, oder auch dann, wenn sich Mischkristalle oder solche des vorherrschenden Alkaloids bilden, empfiehlt es sich, auf die Reaktionen mit Pikrolonsäure zurückzugreifen.

Einrichtung zur Trocknung kleiner Substanzmengen.

Von

Franz Fuhrmann.

Aus dem Biochemisch-Technologischen Institut der Technischen Hochschule in Graz.

(Eingelangt am 11. November 1937.)

Ohne auf die schon ziemlich umfangreiche Literatur über Trocknungseinrichtungen für mikrochemisches Arbeiten näher einzugehen, sei im folgenden eine Apparatur kurz beschrieben, die unter Zuhilfenahme von teils schon bekannten Spezialvorrichtungen aus vielfältigen Erfahrungen heraus im Laufe der Zeit entstanden ist. Sie hat der raschen Trocknung von kleinen und kleinsten Substanzmengen in Schälchen oder Röhrchen zu dienen, wobei Veränderungen der zu trocknenden Stoffe weitgehend vermieden werden und auch höhere Temperaturen angewandt werden können. Dabei ist durch die Anwendung von größeren Metallmassen die Erhaltung einer bestimmten Temperatur innerhalb eines oder nur weniger Grade gewährleistet. Auch sollte die Handhabung der Apparatur im Gebrauche bequem und störungsfrei sein. Die Mehrzahl der bekannten Trocknungseinrichtungen für mikrochemisch-analytische oder präparative Zwecke hat, wie z. B. der „Stähler'sche Block", zu geringe Metallmassen und ist meist auch zu klein dimensioniert,

wodurch das Arbeiten erschwert und die Beibehaltung konstanter Temperaturen längere Zeit hindurch behindert wird. Außerdem werden diese Vorrichtungen in der Regel durch einen darunter gestellten Mikrobrenner geheizt und der Trockenblock auf sehr labile Stativchen gestellt, die leicht kippen und im ganzen unstabil sind. Es sei nur an den allerdings sehr grazilen „Dackelbrenner" von PREGL erinnert, mit dem sein „Trockenblock" beheizt wird, der nur auf einem Drahtgestellt liegt. Jede leise Berührung, ja

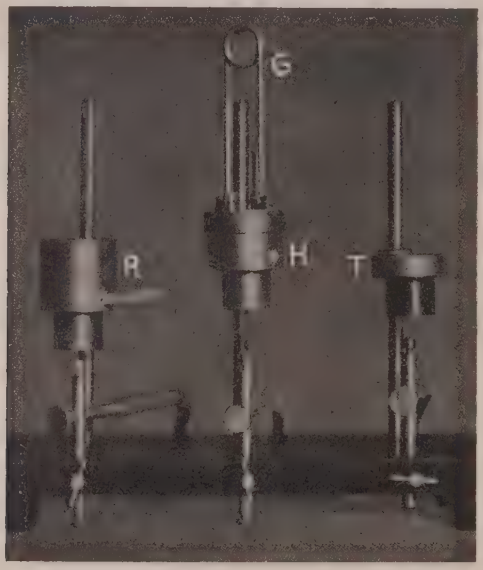


Abb. 1.

schon der eigene Zug des Gaszuleitungsschlauches bringt den Dackelbrenner zum Schwanken oder Umfallen. Wir legten dem Aufbau unserer Trocknungseinrichtung das Streben zugrunde, mit einer schweren, geräumigen und daher vollkommen stabilen Einrichtung Mikrotrocknungen zuverlässig, leicht und bequem durchzuführen.

Demnach besteht unsere Apparatur aus einer schweren Stativplatte mit drei starken Eisenstäben als Träger eines „T r o c k e n b l o c k e s" nach PREGL, eines „H o h l b l o c k e s" und eines

„Röhrchenblockes“ eigener Bauart. An den Stäben sind mit Hilfe von Schraubenmuffen die Blöcke in der Höhe verschieb- und feststellbar. Jeder Block trägt im Boden eine bis zur Mitte reichende Bohrung zur Aufnahme eines kurzen Stabthermometers mit dem Meßbereich 70—130° C. Abbildung 1 zeigt die Apparatur von vorne gesehen und Abbildung 2 in der Schrägansicht. Die Blöcke haben unten zum Auffangen der Wärme Rohrstutzen, was zu ihrer gleichmäßigen Erhitzung wesentlich beiträgt. Jeder Block

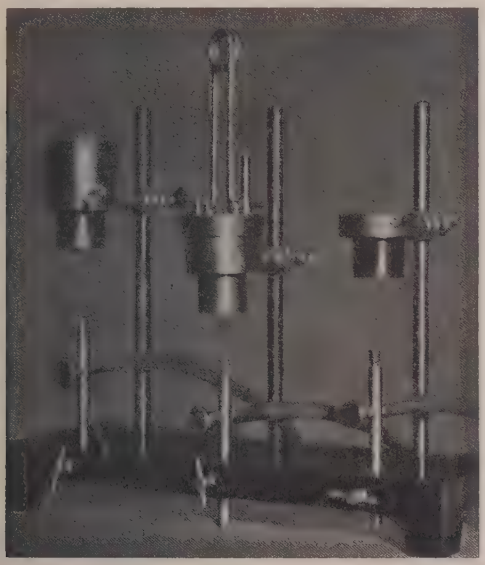


Abb. 2.

hat seinen feinst einstellbaren Mikrobrenner, der in der Stativplatte verstellbar angebracht und dessen Gaszufuhr selbständig ist. Dies hat den Vorteil, daß jeder Brenner unabhängig ist und seine Flammenhöhe von dem Brennen und Erlöschen der anderen Brenner nicht beeinflußt wird.

Der Trockenblock (T der Abb. 1) ist wie alle anderen aus Messing hergestellt und gleicht in der Form jenem von Pregl. Sein Durchmesser beträgt 60—70 mm, seine Höhe 18 mm. Die leicht konkave Oberseite ist poliert und stark verplatiniert. Rechts

in der Abb. 3 ist der mit einem Thermometer versehene, beheizte Trockenblock zu sehen, auf dem gerade DONAU'sche Schälchen getrocknet werden. Die Temperatureinstellung erfolgt durch Wahl der passenden Entfernung von Brenner und Block und Einstellung der Flammenhöhe durch die mit breitem Rändelkopf ausgestattete Gasdrosselschraube. Im allgemeinen erhält man dadurch die größte Konstanz der gewählten Temperatur, daß man in mäßiger Entfernung vom Blockboden mit einer kleinen Flamme erhitzt. Daß sich der Trockenblock in erster Linie für die Trocknung von Substanzen in niederen Schälchen und von solchen selbst eignet, ist wohl selbstverständlich.

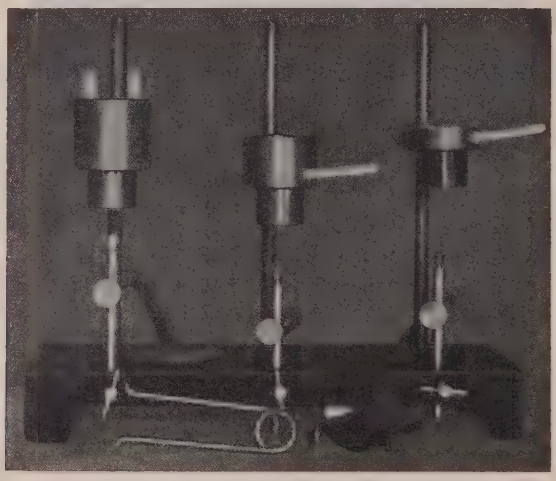


Abb. 3.

Der „Hohlblock" (H der Abb. 1) besteht aus einem Hohlzylinder mit dickem Boden und eben abgeschliffenem Rande von einer Wandstärke von mindestens 5 mm. Der Innenraum ist 20 mm tief und 50 mm breit. Die Innenflächen sind geglättet und verplatiniert, ebenso jene des Deckels. Der massive Deckel übergreift den Zylinderrand und enthält zwei gegenüber liegende Bohrungen, von denen die eine mit einer Rändelschraube verschließbar ist. In die andere Bohrung paßt, durch ein Gewinde gehalten, ein

Rohr von 2 mm lichter Weite, durch das entweder ein kalter oder erwärmter Luftstrom oder auch indifferente Gase, wie Wasserstoff und Stickstoff eingeblasen werden können, wenn es sich darum handelt, besonders empfindliche Körper während des Trocknens vor dem Luftsauerstoff zu schützen. Abbildung 4 zeigt den für eine Gaszufuhr armierten Hohlblock. Das Zuführungsröhrchen reicht fast bis zum Boden und endet mit einer gegen die Zylinderwand gekehrten Schrägung. Dadurch wird erreicht, daß sich der eintretende Gasstrom an der Gefäßwand bricht, wodurch stärkere Gaswirbel im

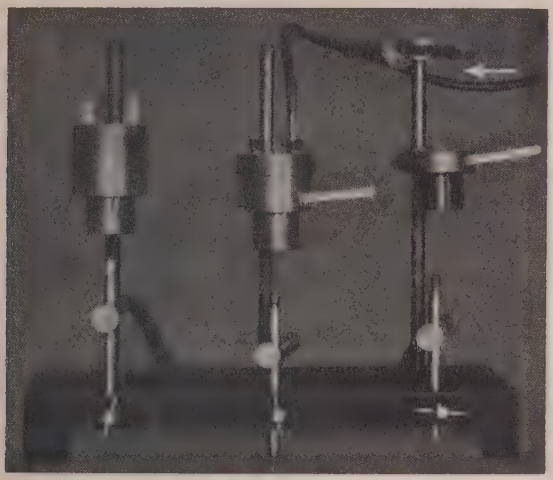


Abb. 4.

Hohlraum vermieden werden, die eine Verstreuung der eingeführten Substanz verursachen können. Im Hohlblock geht das Einengen von Flüssigkeiten sehr schnell vonstatten, wenn man vorgewärmte Luft einbläst. Der Deckel ist auf den Gefäßrand gut aufgeschliffen, so daß man im Hohlblock auch ein genügendes Vakuum durch Absaugen mit der Pumpe erreichen kann, besonders, wenn man den Deckelschliff sehr dünn mit wasserfreiem Glyzerin bestreicht, das die hier vorkommenden Trocknungstemperaturen unzersetzt verträgt. Um den heißen Deckel während des Betriebes leicht abheben zu können, sind an seiner Außenfläche zwei gegenüberliegende

Ösen angebracht, in die ein federnder Griff paßt. Abbildung 1 zeigt den Hohlblock mit aufgesetztem Deckel, auf dem sich der Federgriff G befindet. Die Innenseite des Deckels ist in der Abbildung 3 unten sichtbar, wo auch der abgenommene Federgriff daneben liegt. Dieser Hohlblock ist in seiner Verwendungsmöglichkeit sowohl beim präparativen als auch beim analytischen mikrochemischen Arbeiten sehr vielseitig, zumal hier auch Flüssigkeiten ohne Verspritzen und Verunreinigungen von außen eingeengt und bis zur Trockenheit abgedampft werden können, wobei die Anwendung von Vakuum oder inerten Gasatmosphären oder Warmluft möglich ist.

Der „Röhrchenblock" (Abb. 1, R) ist ein massiver Messingzylinder von ca. 60 mm Durchmesser und Höhe, der axial eine 15 mm weite und 40 mm tiefe Bohrung und herum acht Bohrungen von 10 mm Weite und 40 mm Tiefe besitzt. Sie dienen zur Aufnahme von kurzen Probe- und Zentrifugenröhrchen. Zentrifugate und Niederschläge trocknen in den kurzen, nur etwa 5 mm über den Block hinausragenden Röhrchen innerhalb von wenigen Minuten bei 100°. Durch kurzdauerndes Auflegen von kalten Uhrgläschen auf die Röhrchenmündung kann man sich vom Fortschreiten und von der Beendigung des Trocknungsprozesses ohne Herausnahme des Röhrchens jederzeit überzeugen. Sobald sich das aufgelegte Uhrglas nicht mehr beschlägt, also vollkommen blank bleibt, ist die volle Trockenheit des Inhaltes erreicht. Dieser Block eignet sich aber auch ausgezeichnet für präparative Mikroarbeiten und Mikroanalyse, wenn Reaktionen bei einer bestimmten Temperatur vor sich gehen sollen. Die Anwendungsmöglichkeiten sind hier sehr vielfältig.

Wie schon eingangs erwähnt, werden die Bodentemperaturen der Blöcke gemessen, worin gewiß ein kleiner Fehler liegt, da z. B. beim Trockenblock wohl die Auflagefläche eine um einige Zehntelgrade niedrigere Temperatur aufweist als das Innere der Metallmasse, in der sich die Kugel des Thermometers befindet. Noch größer wird die Temperaturdifferenz beim aufgelegten, über die Oberfläche herausragenden Gegenstand (Schale, Tiegel etc.). Wie Messungen im Falle des Trockenblockes ergeben haben, ist diese Temperaturdifferenz bei niedrigen Gefäßchen (Schälchen u. dgl.) klein und praktisch zu vernachlässigen, da sie 3° nicht übersteigt.

Für höhere Gegenstände wird der Fehler groß und kann sich gegebenen Falles unangenehm auswirken. Solche Gegenstände gehören nicht zur Trocknung auf den Trockenblock, sondern in den Hohlblock, wo bei geschlossenem oder durch die Entfernung der Verschraubungen wenig offenen Deckel die Temperaturdifferenz bei 103° Bodentemperatur nur höchstens 1° beträgt. Noch günstiger sind die Temperaturverhältnisse im Röhrchenblock, wo der Temperaturunterschied bei 100° Metallwärme im eingesetzten Proberöhrchen höchstens ½ Grad ausmacht. Eine derartig enge Temperatureinstellung reicht aber erfahrungsgemäß in der Laboratoriumspraxis, für welche die Einrichtung in erster Linie bestimmt ist, vollkommen aus; dies umsomehr, als bei langem Betrieb und zweckmäßiger Brennereinstellung auch eine genügend genaue Temperaturkonstanz erreicht wird, weil auch in dieser Hinsicht für die Schwankungen ± 2 Grad nicht überschritten werden.

Zum mikrochemischen Nachweis einiger Phenole.

Von

Edwin Eegriwe.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Riga.

(Eingelangt am 13. September 1937.)

Phenol.

Untersucht man bei Kondensationsreaktionen das Verhalten von Phenol gegenüber einer Reihe von aromatischen Aldehyden, so fällt die Reaktion mit p-Nitrobenzaldehyd oder noch besser mit m-Nitrobenzaldehyd auf, bei welcher man eine Rosafärbung resp. rosa Trübung beobachten kann, während andere Phenole entweder gar nicht reagieren oder wenig charakteristische andere Färbungen geben. Eine eingehende Prüfung ergab, daß sich diese Reaktion zum Nachweis von Phenol eignet. Das Verhalten anderer Phenole, Phenolderivate, Phenolsäuren, Naphthole und einiger anderer Verbindungen zum Reagens ist aus dem Folgenden zu ersehen. Meta-

und p-Kresol reagieren nicht. Ortho-Kresol zeigt die gleiche Reaktion wie Phenol. Keine Reaktion zeigen: Thymol. Carvakrol, Brenzkatechin, Guajakol, Pyrogallol, Propylalkohol. Isopropylalkohol, Fluorenalkohol, Aethylenglykol, Salicylsäure, m- und p-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure, Pyrogallolcarbonsäure, Gallussäure, Chinasäure, o-, m- und p-Kresotinsäure, o-, m- und p-Oxydiphenyl, o-o_1, -Dioxydiphenyl, α-α_1, -Dinaphthol, β-β_1, -Dinaphthol, 2-6- und 2-7-Dioxynaphthalin, 2-, 2-6-, 2-7- und 1-2-6-Oxyanthrachinon und und Anthragallol. Eugenol gibt in schwefelsaurer Lösung für sich allein schon (ohne Reagens) Rosafärbung. Resorcin gibt mit dem Reagens graugrünliche Färbung, Hydrochinon und Phloroglucin färben gelb, Orcin gelblichweiß, Oxyhydrochinon intensiv gelb, α-Resorcylsäure schwach grünlich, β-Resorcylsäure gibt weiße Trübung, 2-4-6-Trioxybenzoesäure hellbräunlich-gelblichen Niederschlag, p-p_1, -Dioxydiphenyl schwach grüdliche Färbung, α-Naphthol gelblichweiße Trübung, β-Naphthol weißliche Trübung, 1-3-Dioxynaphthalin färbt intensiv gelb, 1-2-, 1-5- und 1-8-Dioxynaphthalin, α-Oxy-β-Naphthoesäure. 3-Oxy-2-Naphthoesäure, 1-Oxyanthrachinon, 1-2-7-Trioxyanthrachinon, Amylenhydrat und Menthol geben Gelbfärbung. Terpinhydrat färbt orangegelb.

Zur Ausführung des Nachweises gibt man zu einem Tropfen der auf Phenol zu prüfenden wässerigen Lösung im Reagensglas etwas festes Reagens [1], 2 ccm etwa 63%ige Schwefelsäure (aus 100 ccm Wasser und 100 ccm reiner konz. Schwefelsäure [etwa 96%ig]) und erwärmt 10 Minuten lang im Wasserbad (Becherglas auf Ostwald-Öfchen) bei 65° C.

Durch Auftreten einer Hellrosafärbung sind in einem Tropfen Lösung noch 5 γ Phenol nachweisbar. Grenzkonzentration 1:10.000. Das Einhalten dieser Nachweisvorschrift ist erforderlich, weil bei stärkeren Säurekonzentrationen (z. B. mit 72%iger Schwefelsäure) oder bei höheren Temperaturen (z. B. bei 75° C.) Bildung von Phenol oder o-Kresol, wenn auch nur in geringen Mengen, resp. das Auftreten ähnlicher Färbungen wie mit Phenol dann auch mit anderen Verbindungen, z. B. Salicylsäure, o-Kresotinsäure, o-Oxydiphenyl, o-o_1. -Dioxydiphenyl beobachtet werden kann.

[1] Zur Verwendung gelangte m-Nitrobenzaldehyd, reinst, bezogen von der Firma Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin-Oberschöneweide.

Orcin.

Zum Nachweis von Orcin kann man sich des folgenden empfindlichen Nachweises bedienen. Wird Orcin mit 2-4-Dioxybenzaldehyd in salzsaurer Lösung erwärmt und darauf die Lösung alkalisch gemacht, so erhält man eine grüne Fluoreszenz.

Phenol, o-, m-, p-Kresol, Resorcin, Guajakol, Carvakrol und Thymol, Salicylsäure, m- und p-Oxybenzoesäure, α- und β-Resorcylsäure, Protocatechusäure, Gallussäure, Pyrogallolcarbonsäure, Hydrochinoncarbonsäure, Vanillinsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure, Chinasäure, Zimtsäure, α-Oxy-β-Naphthoesäure, 3-Oxy-2-Naphthoesäure, Isopropylalkohol, Aethylenglykol, Amylenhydrat, Glycerin, o-, m- und p-Oxydiphenyl, o-o_1, -Dioxydiphenyl, p-p_1, -Dioxydiphenyl und 1-5-, 1-8-, 2-6-, 2-7-Dioxynaphthalin zeigen keine Reaktion. Brenzkatechin färbt bräunlich, Pyrogallol bräunlichgelb, Hydrochinon orangegelb, Oxyhydrochinon bräunlichrot, Phloroglucin gelbrot, Eugenol und 1-4-Dioxynaphthalin geben gelbe Färbung, 1-2-Dioxynaphthalin grünliche Färbung, dagegen zeigt 1-3-Dioxynaphthalin schon mit Salzsäure allein (ohne Reagens) grüne Fluoreszenz, welche auch noch in alkalischer Lösung bestehen bleibt.

Zur Ausführung des Nachweises wird folgendermaßen verfahren. Zu einem Tropfen der auf Orcin zu prüfenden wässerigen Lösung im Reagensglas gibt man etwas festes 2-4-Dioxybenzaldehyd[2] und 1 bis 2 Tropfen konz. Salzsäure und erwärmt vorsichtig über der Sparflamme eines Gasbrenners bis zum Auflösen des Reagenses und Aufkochen der Flüssigkeit, läßt abkühlen und fügt dann tropfenweise bis zum Eintreten der alkalischen Reaktion 2 n-Natronlauge hinzu.

Eine eben noch bemerkbare grüne Fluoreszenz tritt noch mit 0,5 γ Orcin in einem Tropfen wässeriger Lösung auf. Grenzkonzentration 1:100.000.

Statt Salzsäure darf nicht Schwefelsäure verwendet werden, da mit dieser und dem Reagens allein schon eine grüne Eigenfluoreszenz auftreten kann.

[2] Zur Verwendung gelangte 2-4-Dioxybenzaldehyd (Resorcylaldehyd) von Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin-Oberschöneweide.

Zur Verwendbarkeit des Emich'schen Filtrierstäbchens für das „Zehntelmilligramm"- und „Gama"verfahren.

Von

G. Gorbach und M. Kostič.

Aus dem Biochemischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

(Eingelangt am 16. November 1937.)

Die Aufgaben biochemischer Forschung beschränken sich nicht auf die Aufklärung im biologischen Material bereits vorhandener Naturstoffe. Diese sind einem stationären Zustand entnommen und sagen ohne Überprüfung am lebenden Material zumeist nichts über ihre Bedeutung im Stoffwechsel aus. Wesentlich erfolgversprechender erscheinen Versuche, die den Stoff im Laufe des Stoffwechsels zu erfassen gestatten und so aus der Bildungsweise Rückschlüsse auf seine Bedeutung in demselben ermöglichen. Diese letztere Arbeitsweise ist zwangsläufig mit Serienversuchen verbunden und hat damit eine wesentliche Steigerung der zu leistenden analytischen Arbeit zur Folge. Wie weit solche Versuche überhaupt verwirklicht werden können, hängt demnach neben der Art und der Menge des gebildeten Stoffes von der Isolierungsmöglichkeit und der Analysenmethodik ab. In erster Linie können diesen Aufgaben mikrochemische Arbeitsweisen gerecht werden, an die aber ganz bestimmte Anforderungen gestellt werden müssen, wie an einem praktischen Beispiel aus dem im Institute gepflegten Arbeitsgebiet der Bakterienlipoide erläutert werden soll.

Die Menge des bei einem Zuchtversuch erhaltenen Bakterienmaterials hängt neben der für die Bakterienart charakteristischen Wachstumsintensität und der Aussaat, einerseits vom Kulturmilieu und andererseits vom Volumen des flüssigen, bzw. von der Oberflächengröße des festen Nährmediums ab. Unter optimalen Kulturbedingungen erhält man naturgemäß auch die maximale Bakterienausbeute, doch lassen sich dieselben beim Studium der verschiedenen Einflüsse auf den Stoffwechsel nur zum Teil erfüllen.

Die Natur der Sache erfordert die Verwendung von chemisch konstanten und bekannten Nährmedien, wobei nicht immer, besonders bezüglich der N-Quellen, optimal ausnutzbare Nährstoffquellen bekannter Zusammensetzung zur Verfügung stehen. Außerdem müssen sowohl die Konzentration einzelner Nährstoffquellen wie auch äußere Bedingungen geändert werden, um den Stoffwechselablauf entsprechend beeinflussen zu können. Schließlich ist man bei solchen Stoffwechseluntersuchungen genötigt, auch mit sehr jungen Kulturen zu arbeiten, die nur wenig Bakterienmaterial liefern. Den einzigen Ausweg bietet die Wahl einer größeren Menge von Nährflüssigkeit, aber auch hier sind bei Reihenversuchen praktisch Schranken gesetzt.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, kann man nun niemals voraussagen, wieviel Bakterienmaterial bei einer Versuchsreihe von jedem einzelnen Versuch zur Verfügung stehen wird. Jedenfalls wird aber das Forschungsziel am ehesten erreicht werden, wenn die erforderliche Minimalmenge für die analytische Untersuchung herabgesetzt werden kann, d. h. Methoden zur Verfügung stehen, für die die Menge auch des unter ungünstigen Zuchtbedingungen gewonnenen Bakterienmaterials zur erforderlichen Analyse ausreicht. Für die einfache Lipoidanalyse bei Bakterien liegt die Minimalmenge, einen durchschnittlichen Lipoidgehalt von 4% vorausgesetzt, etwa bei 200 mg getrocknetem Bakterienmaterial, das sind also 8 mg. Mit dieser Menge können wir auf Grund, der von uns für diese Zwecke ausgearbeiteten Methoden zurzeit den Gesamtlipoidgehalt [1], die Menge der Stoffgruppen auf Grund ihrer Löslichkeit durch fraktionierte Extraktion, das Unverseifbare [2], die Säurezahl [3], die Verseifungszahl (Esterzahl) [4], den Phosphor und die Sterine [5] bestimmen.

Solche Probleme führen zu höchster Materialökonomie und zu Methoden, bei denen die erforderlichen Ausgangsmengen unter einem mg liegen, wobei jene zu bevorzugen sind, die die Analyse ohne Vernichtung des Materials gestatten, also eine Wiederverwendung desselben für analytische Zwecke erlauben. Dieser Forde-

[1] G. Gorbach, Mikrochemie **12**, 161 (1932).
[2] G. Gorbach und A. Sablatnög, Mikrochemie **14**, 256 (1933/34).
[3] und [4] unveröffentlicht.
[5] Vgl. G. Gorbach und R. Kadner, Mikrochemie **18**, 266 (1935).

rung entsprechen neben gewissen optischen Methoden am ehesten die gravimetrischen Methoden.

Die Waage.

Es sei nun die Frage untersucht, unter welchen Voraussetzungen mit den derzeit vorhandenen Hilfsmitteln Analysen nach dem Zehntelmilligramm- und Gammaverfahren mit Aussicht auf Erfolg durchgeführt werden können. Offenbar zunächst dann, wenn zur Ausführung dieser Analysen eine genügend genaue Waage zur Verfügung steht, wobei die Empfindlichkeit, eine mit Fehlern behaftete und daher schwer reproduzierbare Konstante, höher sein muß als die „absolute Genauigkeit", worunter man das kleinste Übergewicht versteht, das noch mit Sicherheit festgestellt werden kann. Wenn die Analysenwaage mit einer absoluten Genauigkeit von 0,1 mg bei einem Materialaufwand von 0,1 g einwandfreie Analysen gestattet, so muß dies mit einer Waage von einer um zwei Zehnerpotenzen höheren absoluten Genauigkeit bei Einwaagen von 1 mg möglich sein. Die heute allgemein für mikrochemische Analysen verwendete mikrochemische Waage entspricht zwar diesen Anforderungen bezüglich der Empfindlichkeit, nicht aber hinsichtlich der absoluten Genauigkeit, die etwa mit $\pm$ 5 γ veranschlagt werden kann, somit Analysen mit ca. 5 mg Einwaage ermöglicht. Hiebei ist daran noch die Bedingung geknüpft, daß die Zuverlässigkeit der Analysenmethode gegenüber der Makromethode gleichbleibt, eine Forderung, welche bei den von F. Pregl geschaffenen Methoden der Mikroelementaranalyse im allgemeinen erfüllt ist.

Nach diesen Gesichtspunkten ist für das „Zehntelmilligramm"-verfahren zumindest eine Waage mit der absoluten Genauigkeit von 0,1 γ, bzw. für das „Gamma"verfahren eine solche von 0,01 γ erforderlich. Solche Waagen sind mehrfach gebaut worden [6], ihr Nachteil liegt in der durch die hohe Empfindlichkeit bedingten geringen Belastbarkeit und in den bei praktischen Arbeiten kaum einzuhaltenden komplizierten Wägebedingungen.

Das seinerzeit von J. Donau [7] im Emich'schen und in unserem

[6] G. Gorbach, Die Mikrowaage, Mikrochemie **20**, 254 (1936).
[7] Mikrochemie **9**, 1 (1931) und **13**, 155 (1933).

Institut ausgebaute, auf dem Prinzip der NERNST-Waage beruhende Instrument, schien am ehesten geeignet, den gestellten Anforderungen zu genügen. Das Wägeverfahren unterscheidet sich kaum von dem sonst bei aperiodischen Waagen üblichen; es besitzt diesen gegenüber aber den beachtlichen Vorteil einer weitgehenden Unabhängigkeit von der Temperatur, was durch die Verwendung eines leichten Balkens aus wenig temperaturempfindlichem Duraluminium und leichter Gehänge (Balken samt Schälchen wiegen etwa 2 g) erreicht wurde. Außerdem fallen durch die Verwendung von dünnen Quarzfäden an Stelle der Schneiden viele mit diesen verbundenen Fehlerquellen weg. Auch auf die ebenfalls mit zahlreichen Fehlerquellen behaftete Reitereinrichtung wurde verzichtet. Die Empfindlichkeit wurde von J. DONAU so eingestellt, daß die praktische Wägegenauigkeit $\pm 2\ \gamma$ betrug, demnach für das Milligrammverfahren geeignet war. Es sind hiefür in erster Linie praktische Gesichtspunkte maßgebend. Die Wägezeit beträgt bei dieser Empfindlichkeit nur 15 Sekunden und der mit der Empfindlichkeit gleichfalls zusammenhängende Wägebereich an der Skala noch ca. 10 mg. Außerdem kann die Waage bis zu 2 g auf jeder Seite belastet werden [8].

Die eingeschränkte Belastbarkeit erfordert leichte Taren und damit auch eigene Methoden der Niederschlagsbehandlung, die J. DONAU selbst ausgearbeitet hat. Die geringe Belastbarkeit wird oft gegen diese Art von Waagen ins Treffen geführt, wobei man vergißt, daß hohe Taren neue Fehlerquellen bedingen und gerade durch das Mißverhältnis zwischen Tara und Substanzgewicht grobe Fehler in das Resultat hineingetragen werden können. Es sei nur an die bei großen Taren schwerer zu erreichende Gewichtskonstanz, die Temperaturangleichung an die Waagentemperatur und den wechselnden Auftrieb bei zeitlich auseinanderliegenden Wägungen erinnert, ganz abgesehen von den Einflüssen, die höhere Belastungen auf die Waage selbst ausüben.

Schließlich soll auch bei der Niederschlagsbehandlung die Größe der Filtriereinrichtungen der zu erwartenden Niederschlagsmenge angepaßt sein. Es ist nicht zweckmäßig, geringe Niederschlagsmengen in großen Filtriereinrichtungen zu behandeln, da man kein

[8] Die Waage ist durch die Firma Veit & Co., Wien VIII., Löwenburggasse 2, zu beziehen.

Maß für die zu verwendende Waschflüssigkeit mehr besitzt und auch das Herabspülen des Niederschlages von den Wänden in diesem Falle mehr Waschflüssigkeit erfordert. Es ist daher erforderlich, mit kleinen und kleinsten Gefäßen zu arbeiten, sofern das Gebiet des Zehntelmilligramm- und Gammaverfahrens mit Erfolg erschlossen werden soll.

Die Richtigkeit dieser Gedankengänge glauben wir mit folgendem unter Beweis stellen zu können:

Unsere Versuche haben zunächst gezeigt, daß sich die Empfindlichkeit der DONAU-Waage, ohne wesentliche Beeinträchtigung der praktischen Anwendbarkeit, bis zu einer Wägegenauigkeit von $\pm$ 0,2 γ steigern läßt. Der verwendbare Skalenbereich entspricht dann allerdings nur mehr etwa 2 mg, doch ist dies kein besonderer Nachteil, da man durch Hilfsgewichte von bekanntem Wert den Wägebereich vergrößern kann. Ein Teilstrich, der in 100 Teile geteilten Skala, entspricht hiebei etwa 20 γ und da mit Hilfe des Mikroskopes und des in $^1/_{10}$ geteilten Okularmikrometers die $^1/_{10}$-Teile eines Skalenteiles abzulesen und die $^1/_{100}$-Teile (bei ruhendem Zeiger) noch leicht abzuschätzen sind, so ergibt sich die obenerwähnte Genauigkeit. Die Reproduzierbarkeit derselben erfordert allerdings einige einfache Vorsichtsmaßregeln. Der zur Beleuchtung der Skala erforderliche Spiegel wurde außerhalb des Waagengehäuses aufgestellt und durch eine etwa 2 Meter über der Waage angebrachte Lampe von 40 Watt beleuchtet. Die Waage selbst wurde durch Bedecken mit einer dickeren Stanniolfolie vor direkter Bestrahlung geschützt. Die Aufstellung ist die bei Mikrowaagen übliche. Beim Wägen muß der Temperaturkonstanz erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Wir lüfteten die Waage zunächst einige Minuten zum Temperaturausgleich und warteten nach Belastung und Entarretierung in jedem Falle genau 3 Minuten, nach welcher Zeit, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, der Zeiger zur Ruhe gekommen ist und die erforderliche Nullpunktskonstanz aufweist. Die Empfindlichkeit und die Proportionalität der Ausschläge wurde mit Hilfe mehrerer Platindrahtstücke überprüft.

Die Niederschlagsbehandlung.

Für die Ausarbeitung eines Verfahrens mit Einwaagen von 0,1 mg und weniger sind noch entsprechend zuverlässige Analysen-

methoden erforderlich. Bezüglich der Niederschlagsbehandlung kommen hiefür vornehmlich solche Einrichtungen in Betracht, die den Niederschlag in ein und demselben Gefäß fällen und filtrieren lassen. Auf diesem Prinzip beruht die Schälchenmethode nach J. DONAU [9] und die von F. EMICH und seinen Schülern stammende Arbeitsweise mit Filtrierstäbchen und Mikrobecher [10]. Beide Methoden ergänzen sich und man wird die Auswahl nach der Art der Analyse treffen. Für das Arbeiten mit den leichter löslichen organischen Niederschlägen erscheint die EMICH'sche Methode zweckmäßiger, da sie mit größeren Reagenzienmengen zu arbeiten gestattet, während dies nach DONAU nur mit Hilfe eines Fällungsröhrchens möglich ist.

In der Ausführungsform nach EMICH besitzen Mikrobecher samt Filtrierstäbchen ein Gewicht von ca. 3—4 g. Es waren daher Bestimmungen nur unter Zuhilfenahme der mikrochemischen Waage möglich. Wie unsere Versuche gezeigt haben, läßt sich diese Einrichtung jedoch soweit verkleinern, daß sie nur mehr ein Gewicht von 160—180 mg aufweist und sich daher zur Wägung auf der NERNST-DONAU-Waage eignet. Das Mikrobecherchen ist ca. 15 mm hoch, 7 mm breit und faßt ca. 0,5 ccm Flüssigkeit; die Wandstärke beträgt ca. 0,2—0,3 mm. Das Filtrierstäbchen besteht aus einer Kapillare von 1,2 mm äußerem und 0,8 mm Innendurchmesser, welche am unteren Ende für die Aufnahme des Asbestfilters zu einer unten offenen und etwas eingezogenen Halbkugel von 2,5 bis 3 mm Außendurchmesser aufgeblasen ist. Die Länge des Stäbchens beträgt ca. 2 cm. Das Asbestfilter wurde nach der von F. EMICH gegebenen Vorschrift angebracht. Die Absaugevorrichtung ist ebenfalls nach F. EMICH hergestellt, sie wurde nur entsprechend verkleinert. Die Eprouvette mit seitlichem Ansatz für die Vakuumpumpe ist ca. 6 cm lang, 1,5 cm breit und das zum Anschluß des Filtrierstäbchens bestimmte Glasrohrende passend kapillar verjüngt. Die Verbindung wird mit einem kleinen Schlauch (Ventilschlauch für Fahrräder) durch Aufstülpen der beiden Schlauchenden zur Verkleinerung des Lumens ermöglicht. Will man das Filtrat gewinnen, so ist es zweckmäßig, auch das zweite,

[9] Mh. Chem. **60**, 129 (1932); s. d. weiteren Literaturangaben.

[10] F. EMICH, Lehrbuch und Praktikum der Mikrochemie, II. Aufl. (München 1926).

in die Absaugeprouvette reichende Ende des U-förmig gebogenen Glasrohres kapillar auszuziehen, so daß darunter ein zweites Becherchen zum Auffangen des Filtrates eingebracht werden kann. Das Mikrobecherchen ist mit einem kleinen Bügel aus Platindraht versehen. Man kann es so unter Zuhilfenahme von mit Häkchen aus Platin oder Glas versehenen Glasstäben leicht handhaben. Um das Umfallen des Becherchens und das Berühren mit den Fingern zu vermeiden, wird das Becherchen beim Arbeiten in ein zweites niedrigeres und etwas breiteres gestellt und das ganze zur bequemeren Handhabung in einem entsprechend gebohrten Kork untergebracht.

Vorbereitung von Becherchen und Stäbchen zur Filtration.

Becherchen und Stäbchen müssen vor jeder Filtration peinlichst gereinigt werden. Bei Wiederverwendung löst man die Reste von Niederschlägen vorangegangener Bestimmungen durch Einlegen in kleine, mit entsprechenden Lösungsmitteln gefüllte Bechergläser. Dann spült man reichlich mit Wasser und legt hernach Becherchen samt Filterstäbchen mehrere Stunden in heiße Chromschwefelsäure ein. Das Becherchen wird nun mit dest. Wasser gespült und bei 105° auf dem Trockenblock getrocknet, während das Stäbchen an die Saugvorrichtung angeschlossen wird und durch Hindurchsaugen von dest. Wasser, absolutem Alkohol, Äther oder Azeton von der Chromschwefelsäure und den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit wird. Schließlich kommen Becherchen samt Filterstäbchen in den Vakuumexsikkator und werden hier vor der Wägung $^3/_4$ Stunden im Vakuum gehalten. Die Zeit, die von der Entnahme aus dem Exsikkator bis zur endgültigen Ablesung auf der Waage verstreicht, wurde bei den Bestimmungen in allen Fällen gleichgehalten. Nach der Reinigung sind sämtliche Operationen nur mit den obenerwähnten Glasstäben mit Häkchen oder mit Pinzetten auszuführen, um eine Verunreinigung durch die Finger zu vermeiden.

Die Wägung.

Als Gehänge verwendeten wir zwei nach dem Donau'schen Verfahren hergestellte Stäbchen aus Platinfolie (als Ersatz auch

Stanniol), deren eines zur Aufnahme des Mikrobecherchens und Stäbchens, das zweite als Taraschälchen dient. Die Tara besteht aus einem zweiten, gleich großen Becherchen und kleinen Platindrahtstückchen, mit denen so austariert wird, daß der Zeiger der Skala etwa auf den zehnten bis zwanzigsten Teilstrich zu stehen kommt, wie die Skala überhaupt wegen der bei stärkeren Ausschlägen auftretenden Nullpunktsschwankungen nur zwischen dem zehnten und neunzigsten Teilstrich benützt werden darf. Wir haben uns, um rascher arbeiten zu können, eine Reihe solcher Filtrationseinrichtungen samt den dazupassenden Arbeits- und Tara-Schälchen, bzw. Tara-Becherchen hergestellt und diese, um Verwechslungen zu vermeiden, entsprechend geordnet, in numerierten Fächern aufbewahrt.

Die Sterin- und Phosphorbestimmung.

Als Beispiele für die Leistungsfähigkeit dieser Methodik bei Ausgangsmengen von 0,1 mg und darunter bringen wir die Sterinbestimmung nach der Digitonidmethode von A. Windaus[11] und die Phosphorbestimmung nach Lieb[12] und G. Embden[13], da wir diese Bestimmungen für die Lipoiduntersuchungen bei Bakterien benötigen, ferner auch deshalb, weil hier das Gewicht der gesuchten Substanz, um ein vielfaches vergrößert, zur Wägung gelangt und mit diesem Kunstgriff, trotz der Unzulänglichkeit der Waage, schon mit wenigen γ praktisch hinreichend genaue Werte erzielt werden können. Für die Genauigkeit ist die Menge des zu bearbeitenden Niederschlages maßgebend. Bei der Methode von Embden mit Strychninmolybdat werden die besten Werte bei einem Phosphorgehalt von 1—5 γ, bei der Methode nach Lieb mit Ammonmolybdat bei einem solchen von 10—50 γ erhalten, so daß sich diese beiden Methoden ergänzen. Auch für die Sterinbestimmungsmethode gibt es ein Optimalgebiet, das zwischen 30 γ und 100 γ liegt. In diesen Bereichen beträgt der mittlere Fehler aus mehreren Parallelbestimmungen höchstens $\pm$ 2%, doch ergeben sich dabei, offenbar infolge der in diesem Gebiet nicht mehr streng gültigen,

[11] Z. physiol. Chem. **65**, 110 (1910); vgl. a. l. c. 5.

[12] F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, III. Aufl. (Berlin 1930).

[13] Z. physiol. Chem. **113**, 138 (1921).

der Berechnung zugrunde gelegten Faktoren, fast durchwegs Minuswerte.

Die Ausführung solcher Analysen stellt an die Geschicklichkeit kaum größere Anforderungen als das Milligrammverfahren.

Testbestimmungen mit 30—100 γ Ergosterin nach Windaus.

Auf der mikrochemischen Waage wurden 155,30 mg, 122,73 mg und 103,68 mg reinstes Ergosterin eingewogen, in Maßkolben zu 500 ccm, 250 ccm und 100 ccm in absolutem Alkohol gelöst und zur Marke gefüllt. 0,1 ccm dieser Lösungen enthielten 31,06 γ, 49,10 γ und 103,68 γ.

Erforderliche Reagenzien: 1%ige Digitoninlösung in absolutem Alkohol; absoluter Alkohol und Azeton (frisch destilliert und wasserfrei) eingefüllt in Mikrospritzflaschen mit kapillar ausgezogener Spitze.

Ausführung der Bestimmung: Nach der oben beschriebenen Reinigung, Trocknung und Wägung der Filtrationseinrichtung legt man das Filtrierstäbchen in den Vakuumexsikkator zurück, pipettiert mittels einer 0,1 ccm fassenden Mikropipette genau 0,1 ccm der Testlösung in das Mikrobecherchen und erwärmt es auf dem Heizblock auf 80°. Wenn sich der Alkohol an der Innenwand zu kondensieren beginnt, läßt man aus einer Mikrobürette 0,1 ccm Digitoninlösung zufließen, wobei sich sofort ein voluminöser Niederschlag von Ergosterindigitonid bildet, der sich am Boden des Gefäßchens allmählich zusammenballt. Man läßt unter Erhaltung des Flüssigkeitsvolumens durch zeitweilige Zugabe von absolutem Alkohol aus der Mikrospritzflasche (beim Verdunsten des Alkohols besteht die Gefahr einer Digitoninausscheidung) noch 40—50 Minuten auf dem Heizblock bei etwa 85° und hernach etwa 1 Stunde in der Kälte stehen. Nun schließt man das Filtrierstäbchen (Anfassen mit der Pinzette) an die Absaugeeinrichtung an und führt unter mäßigem Saugen mit der Vakuumpumpe das Becherchen an die Filterfläche des Stäbchens heran. Durch langsames Heben wird zunächst die überstehende klare Flüssigkeit und dann die durch Niederschlag getrübte vollkommen abgesaugt. Auf diese Weise verhindert man ein Verlegen der Filterfläche. Unter

ständigem Lufthindurchsaugen durch das Filtrierstäbchen stellt man das Becherchen samt Außengefäß auf den Tisch und spritzt den an den Wandungen haftenden Niederschlag mit wenig absolutem Alkohol ab. Man saugt nun in der oben beschriebenen Weise ab und wiederholt diese Operation, je nach der Menge des Niederschlages, 4—6mal. Schließlich entfernt man den Alkohol durch zweimaliges Nachwaschen mit Azeton. Nach der letzten Waschung saugt man möglichst vollkommen ab und zieht schließlich das Filtrierstäbchen von der Saugapparatur in das Becherchen ab. Nach $^3/_4$stündigem Trocknen im Vakuum wird, wie bereits beschrieben, gewogen.

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 angeführt und wurden mit dem von WINDAUS angegebenen vereinfachten Faktor 0,25 berechnet.

Tabelle 1.

Ergosterin einpipettiert in γ	Auswaage Ergosterin-digitonid in γ	Ergosterin gefunden in γ	Mittelwert in γ	durchschnittl. Fehler in %
31,06	120,8	30,20		
	124,9	31,23		
31,06	129,5	32,39	30,70	—1,2
	116,1	29,03		
	193,8	48,45		
	198,5	49,62		
49,01	198,7	49,67	49,02	—0,2
	193,4	48,35		
	400,9	100,23		
	413,0	103,25		
103,68	413,8	103,46	102,93	—0,7
	419,2	104,80		

Testbestimmungen mit 10 γ bis 50 γ Phosphor nach der Methode von H. LIEB.

Auf der mikrochemischen Waage wurden 115,20 mg, 89,44 mg, bzw. 115,71 mg primäres Kaliumphosphat (reinstes Pufferphosphat

der Firma Merk) eingewogen und in vier Maßkolben zu 250 ccm und 100 ccm in destilliertem Wasser aufgelöst und zur Marke gefüllt. 0,1 ccm der beiden ersteren Lösungen enthielten 10,50 γ und 20,38 γ, 0,2 ccm der letzteren 52,73 γ.

Erforderliche Reagenzien: Sulfat-Molybdänreagens nach H. Lieb; 2%ige schwach salpetersaure wässrige Ammonnitratlösung; Alkohol absolut und neutral; frischdestilliertes Azeton (die letzteren drei Lösungen abgefüllt in Spritzflaschen mit kapillarer Spitze).

Ausführung der Bestimmung: Mit der Mikropipette werden 0,1 ccm der Testlösung in das vorher samt Filtrierstäbchen gewogene Mikrobecherchen einpipettiert und auf dem Heizblock (auf 105° eingestellt) erwärmt. Dann gibt man 0,1—0,3 ccm vom Fällungsreagens hinzu, wobei sich der Niederschlag sofort ausscheidet. Nun läßt man noch 2 Minuten auf dem Heizblock und dann unter Bedecken mit einem kleinen Deckgläschen oder Überstülpen einer kurzen Eprouvette zwei Tage stehen. Sollte die Lösung während dieser Zeit trotzdem etwas verdunsten, so ergänzt man mit dest. Wasser auf das ursprüngliche Volumen, um das Auskristallisieren von überschüssigem Ammoniummolybdat zu verhindern. Die Filtration wird, wie bei der Ergosterinbestimmung beschrieben, vorgenommen. Man wäscht dreimal abwechselnd mit der 2%igen Ammonnitratlösung und Alkohol, dann noch 3—5mal mit wenig Alkohol und zum Schluß zweimal mit etwas Azeton. Filtrierstäbchen und Becherchen werden im evakuierten Exsikkator $^3/_4$ Stunden getrocknet und gewogen.

Die Tabelle 2 gibt das Resultat der Testbestimmungen (Faktor: 0,0014524) wieder.

Testbestimmung mit 1 γ bis 10 γ Phosphor nach der Methode von G. Embden.

Auf der mikrochemischen Waage wurden 88,89 mg, 87,04 mg und 108,62 mg Sörensen'sches Primärphosphat eingewogen und in Maßkolben zu 1000 ccm, 500 ccm und 250 ccm in dest. Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. 0,05 ccm der zwei ersteren Lösun-

gen enthielten 1,01 γ, 1,98 γ und 4,90 γ, 0,1 ccm der dritten Lösung 9,80 γ Phosphor.

Tabelle 2.

Einpipettiert Phosphor in γ	Auswaage Phosphorammonmolybdat in γ	Phosphor gefunden in γ	Mittelwert in γ	durchschnittl. Fehler in %
	721,0	10,47		
10,50	714,1	10,56	10,48	— 0,11
	716,7	10,41		
	1396,4	20,28		
20,38	1405,3	20,41	20,36	— 0,01
	1406,6	20,34		
	3621,7	52,58		
52,73	3623,4	52,62	52,58	— 0,29
	3618,3	52,55		

Erforderliche Reagenzien: Fällungsreagens nach Embden, eisgekühltes dest. Wasser, eisgekühlter absoluter Alkohol und Azeton (in Mikrospritzflaschen mit kapillarer Spitze).

Ausführung der Bestimmung: Man pipettiert 0,05, bzw. 0,1 ccm der Testlösung in das Mikrobecherchen ein und fügt in der Kälte, je nach der zu erwartenden Menge Phosphor 0,03 bis 0,2 ccm vom Fällungsreagens hinzu. Nun läßt man bedeckt 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Nach der Filtration wäscht man zweimal mit eisgekühltem, auf das fünffache Volumen verdünntem Fällungsreagens, dann dreimal mit wenig eisgekühltem Wasser, zweimal mit Alkohol und zuletzt zweimal mit Azeton. Nach $^3/_4$stündigem Trocknen im evakuierten Exsikkator wird gewogen. Die Ergebnisse der Testbestimmungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. (Phosphor = $^1/_{98}$ des erhaltenen Strychninphosphormolybdatniederschlages.)

Tabelle 3.

Phosphor einpipettiert in γ	Auswaage Strychninphosphormolybdat in γ	Phosphor gefunden in γ	Mittelwert in γ	durchschnittl. Fehler in %
	101.6	1.03		
1.01	95.5	0.97	1.01	0.0
	101,4	1.03		
	183.4	1.87		
1.96	198.0	2.02	1.96	—0,9
	196.0	2.00		
	463,4	4.73		
4,90	489,9	5,00	4.80	—2.0
	458.5	4,68		
	913.4	9.32		
9,80	919,2	9.38	9.35	—4,5
	916.4	9.35		

Phosphorbestimmung im biologischen Material nach dem Zehntelmilligrammverfahren.

(Testsubstanz: Casein HAMMARSTEN.)

Prinzip: Die organische Substanz wird in der Soda-Salpeterschmelze zerstört und die durch Oxydation entstehende Phosphorsäure nach EMBDEN gefällt und bestimmt. Eine Behandlung der Schmelze im Sauerstoffstrom ist, wenn nicht allzu schwer verbrennliche Substanzen vorliegen, bei diesen kleinen Substanzmengen nicht erforderlich.

Aufschluß in der Soda-Salpeterschmelze: In einem flachen, ca. 15 mm breiten und 5 mm hohen, mit einem Bügel aus feinem Platindraht und einer seitlichen Lasche versehenen Platinschälchen wiegt man auf der NERNST-DONAU-Waage 120—180 γ Casein HAMMARSTEN (Heilmittelstelle) ein und überschichtet mit der 6—7fachen Menge des Soda-Salpetergemisches (reinste Soda und Kaliumnitrat 1 : 1 gemischt und feinst gepulvert). Nun mischt man mit Hilfe eines ca. 2 cm langen, dünnen Platindrahtstückchens gut durch, und zwar so, daß das Häufchen

in der Mitte des Schälchens verbleibt. Dann erhitzt man auf einem Quarzplättchen, zuerst mit kleiner, später mit größerer Flamme und überschichtet, sobald das Gemenge dunkel wird und zu sintern beginnt, noch mit etwas Soda-Salpetergemisch. Man verstärkt nun sukzessive die Flamme, bis die Masse nach vorübergehendem Schmelzen erstarrt. Nun faßt man das Schälchen mit der Pinzette an der seitlichen Lasche und erhitzt direkt in der kleinen, nicht entleuchteten Flamme, bis die erstarrte Schmelze niederschmilzt und wasserklar wird, was gewöhnlich nach 15 Sekunden der Fall ist. Bei dieser Arbeitsweise besteht keine Gefahr, daß Teile der Schmelze verspritzen. Weiters gibt man aus der Mikrospritzflasche einige Tropfen dest. Wasser hinzu, faßt das Schälchen mit der Pinzette an der seitlichen Lasche und schwenkt vorsichtig um, bis sich die Schmelze gelöst hat. Darauf entfernt man nach Abspülen mit einigen Tropfen dest. Wasser das früher zum Umrühren benötigte Platindrähtchen, unterlegt das Schälchen auf einer Glasplatte mit einem Glasstab, so daß sich die Lösung seitlich ansammelt, saugt diese mit einer ca. 1 mm weiten, 17—18 cm langen, oben zur Kugel erweiterten Kapillare mit dem Munde ab und überführt so die gelöste Schmelze unter mehrmaligem Abspülen des schiefgestellten Schälchens mit einigen Tröpfchen dest. Wasser quantitativ in das Mikrobecherchen. Die weitere Durchführung der Phosphorbestimmung ist die bereits oben beschriebene.

Casein HAMMARSTEN enthält nach den Literaturangaben[14] im Mittel 0.85% Phosphor, ein Wert, den wir nach unserer Methode wiedererhalten haben (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Casein Einwaage in γ	Auswaage Strychninphosphormolybdat in γ	Phosphor gefunden in γ	Phosphor in %	Mittelwert in %
130,95	100.5	1,116	0,85	
183.66	138,8	1.542	0,84	0,85
141,52	107.2	1,190	0,84	
155,29	121,8	1,354	0,87	

[14] Vgl. a. C. OPPENHEIMER, Handb. d. Biochemie, II. Aufl. 1. 660 (Jena 1924).

Zusammenfassung.

1. Es werden die Voraussetzungen diskutiert, unter welchen eine für manche Probleme biochemischer Richtung dringend erforderliche gravimetrische Analysenmethodik mit Ausgangsmengen von wenigen Zehntelmilligramm und darunter ausgearbeitet werden kann.

2. Von den vorhandenen Waagentypen kommt derzeit hiefür die Nernst-Donau-Waage in Betracht, die bei Einhaltung bestimmter, praktisch leicht durchführbarer Wägebedingungen eine absolute Genauigkeit von ± 0,2 γ erreichen läßt, so daß sie zumindest für das Zehntelmilligrammverfahren geeignet erscheint. Das Gammaverfahren bleibt zunächst auf jene Bestimmungen beschränkt, bei denen die Wägeform ein Vielfaches der gesuchten Substanz beträgt.

3. Wie an Hand von Testbestimmungen gezeigt wird, gelingt es mit Hilfe des verkleinerten und der Tragfähigkeit der Nernst-Donau-Waage angepaßten Emich'schen Filtrierstäbchens samt Mikrobecher im Gebiete von 1—100 γ Phosphor- und Ergosterinbestimmungen mit praktisch ausreichender Genauigkeit durchzuführen.

4. Für einen Phosphorgehalt von 1—5 γ eignet sich hiefür die Methode von Embden mit Strychninmolybdat und anschließend bis 50 γ die Ammonmolybdatmethode nach Lieb.

Merkurimetrische Mikro-Bestimmung des Silbers.

Von

J. Trtílek.

(Aus dem Institute für experimentelle Pathologie der Komenský-Universität in Bratislava.)

(Eingelangt am 4. Oktober 1937.)

Die Fähigkeit des Diphenylkarbazons (und auch Diphenylkarbazids) in schwach saurer Lösung fast spezifisch (eine Ausnahme bilden z. B. Chromate und Molybdate) mit Quecksilberionen zu reagieren ermöglichte seine Verwendung als merkurimetrischer In-

dikator nicht nur für die Bestimmung der Halogenide[1], sondern auch des Silbers[2].

Die Empfindlichkeit dieses Indikators reicht auch für die Ansprüche der Mikrotitration aus und bei Einhaltung gewisser Bedingungen (besonders in Bezug auf den Säuregehalt der zu titrierenden Lösungen) kann man so auch die merkurimetrische Mikrobestimmung des Silbers durchführen.

In schwach saurer Lösung fällen wir mit einem Überschuß von Natrium- oder Kaliumchlorid von bekanntem Titer und das überschüssige Chlorid titrieren wir mit Quecksilbernitrat zurück. Den ersten überschüssigen Tropfen von Quecksilbernitrat zeigt uns das Diphenylkarbazon durch blau-violette Färbung an, auch bei Gegenwart von Silberchlorid gut sichtbar.

Schon bei den Makrotitrationen hat es sich gezeigt, daß bei steigendem Säuregehalt der titrierten Lösungen die Empfindlichkeit des Indikators abnahm, und daß man Diphenylkarbazon in der Praxis nur dann verwenden kann, wenn die Gesamtacidität der Lösungen geringer ist als etwa 0.15 n Salpetersäure. Bei der Mikrotitration ist dieser Wert weit geringer. Bei den angegebenen Beispielen wurde höchstens 0.5—1 cm^3 0.2 n Salpetersäure auf 10 cm^3 zu titrierender Lösung hinzugefügt. Dieser Säuregehalt reicht schon aus, daß keine Verbindungen des Diphenylkarbazons mit anderen, eventuell anwesenden Metallen entstehen, welche die Farbe des Quecksilbersalzes bei der Feststellung des Titrations-Endes decken würden.

Deshalb muß auch die zu verwendende Quecksilbernitratlösung so hergestellt werden, daß zur Verhinderung der Hydrolyse eine minimale Menge von Salpetersäure vorhanden ist. Soll das Silber in Stoffen, welche nur in konzentrierterer Salpetersäure löslich sind, bestimmt werden, arbeiten wir so, daß wir entweder in einer minimalen Menge konzentrierter Salpetersäure lösen und dann auf die verlangte Acidität verdünnen, oder bis zur Trockene verdampfen und das entstandene Nitrat in Wasser lösen und säuern mit der nötigen Menge 0.2 n Salpetersäure an. In manchen Fällen kann man auch die überschüssige Säure zuerst mit reiner Lauge neutralisieren.

[1] J. Trtílek, Coll. **5**, 302 (1933); Chem. Obz. 8, 3 1933); J. Roberts, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. 8, 365 (1936); A. Jílek, G. Koudela, Coll. **9**, 265 (1937); K. H. Slotta, J. Müller, Chem. Fabr. **7**, 380.

[2] J. V. Dubský, J. Trtílek, Z. analyt. Chem. **93**, 345 (1933).

Diphenylkarbazon wurde in alkoholischer, in der Kälte gesättigter Lösung verwendet; seine rote Farbe ändert sich in der zu titrierenden, mäßig sauren Lösung in schwach gelb.

Für die Bestimmung kleiner Silbermengen wurde eine 0.01 n Quecksilbernitratlösung verwendet und aus einer in 0.01 cm^3 geteilten Mikrobürette unter gleichen Bedingungen wie bei der Mikrobestimmung der Chloride [3] titriert.

Bestimmung des Faktors 0.01 n Quecksilbernitratlösung.

Die verwendete 0.01 n Quecksilbernitratlösung wurde durch Verdünnung 0.1 n Lösung (zu 16.23 g $Hg(NO_3)_2$ wird 3—4 cm^3 konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt und auf 1000 cm^3 gebracht; ferner auch aus Quecksilberoxyd und entsprechender Menge Salpetersäure) gewonnen. Der Faktor wurde sowohl mit reinem Natriumchlorid, als auch mit reinem Silber bestimmt; dies zur Kontrolle des Unterschiedes des Tropfenfehlers des Indikators bei direkter und indirekter Titration.

1. 1.000 mg NaCl in ungefähr 10 cm^3 mit 0.5 cm^3 0.2 n Salpetersäure angesäuerter Lösung verbrauchte 2.600 cm^3 0.01 n Quecksilbernitratlösung (Mittelwert von 5 Titrationen), was einem Faktor $f = 1.086$ entspricht.

2. Von einer Platinkathode wurde in 2 n Salpetersäure 0.18355 g Silber (auf der Mikrowaage gewogen) gelöst, die Lösung wurde vorsichtig bis zur Trockene abgedampft und das Silbernitrat in einem Meßkolben für 150 cm^3 gelöst.

Zu den Titrationen wurden immer 4 cm^3 der Lösung, was 4.895 mg Silber entspricht, abpipettiert, mit 1 cm^3 0.2 n Salpetersäure angesäuert, ein Überschuß von titrierter Natriumchloridlösung und einige Tropfen des Indikators hinzugefügt und der Überschuß des Chlorides mit 0.01 n Quecksilbernitrat bis zur Violettfärbung titriert. Der Verbrauch wurde von dem Werte, welcher dem hinzugefügten Natriumchlorid entsprach, abgezogen. Die dem anwesenden Silber entsprechende Differenz war 4.143 cm^3 0.01 n Quecksilbernitratlösung (Mittelwert von 5 Titrationen), was einem Faktor $f = 1.095$ entspricht.

[3] J. V. Dubský, J. Trtílek, Mikrochemie **12**, 315 (1932/33).

Die Abweichung der beiden Werte liegt in den Grenzen der Beobachtungsfehler und die Differenz des Tropfenfehlers bei direkter und indirekter Titration kann also vernachlässigt werden.

Die Titrationen bekannter Silbermengen wurden ähnlich wie die Bestimmung des Faktors durchgeführt. Bekannte Mengen von Silbernitrat wurden immer in etwa 10 cm³ mit 0.5—1 cm³ 0.2 n Salpetersäure angesäuerten Lösungen mit einem Überschuß von Natriumchlorid (1 mg NaCl entspricht 2.820 cm³ 0.01 n $Hg(NO_3)_2$) gefällt und dieser mit 0.01 n Quecksilbernitrat zurücktitriert. Die in der Tabelle angeführten Werte sind Mittelwerte von drei Titrationen. 1 cm³ 0.01 n $Hg(NO_3)_2$ entspricht 1.0788 mg Ag.

Ag mg	0.01 n $Hg/NO_3/_2$ cc:	Differenz für Ag cc:	d. i. Ag mg:	Fehler %
0.000	2.820	—	—	—
0.304	2.540	0.280	0.302	0.66
0.608	2.278	0.542	0.585	0.39
1.217	1.682	1.138	1.227	0.08
1.825	1.106	1.714	1.849	0.13
2.434	0.575	2.245	2.422	0.05

12.620 mg des milchsauren Silbers wurde in 10 cm³ Wasser gelöst. 2 cm³ dieser Lösung wurden mit 1 cm³ 0.2 n Salpetersäure angesäuert, etwa auf 10 cm³ verdünnt und titriert. Die Differenz des Verbrauches von 0.01 n Quecksilbernitratlösung betrug 1.274 cm³, d. i. 54.46% Ag. Der theoretische Wert beträgt 54.70% Ag.

Der Vorteil der angeführten Methode zeigt sich bei der Bestimmung des Silbers in einer Legierung, also in Gegenwart einer beträchtlichen Konzentration eines anderen Metalles. Zu der Titration wurde als Beispiel eine Legierung von Kupfer und Silber gewählt.

19.08 mg der Legierung wurden in der Wärme in verdünnter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure wurde auf dem Wasserbade abgedampft und die entstandenen Nitrate in Wasser, das wie bei den vorhergehenden Titrationen mit 0.2 n Salpetersäure angesäuert war, gelöst. Das anwesende Kupfer und das durch Hinzufügung des Überschusses von Natriumchlorid entstandene

Silberchlorid stören nicht das Ende der Titration. Dem anwesenden Silber entsprach 5.360 cm^3 0.01 n Quecksilbernitratlösung, d. i. 30.30% Ag, als Mittelwert dreier Titrationen (mit einen Fehler von 0.20% Ag).

Die gravimetrischen Kontrollanalysen bewegen sich zwischen den Werten 30.32—30.50% Ag.

Kleine mikrochemische Beiträge XV.[1]

Von

L. Rosenthaler.

Bern.

(Eingelangt am 20 Oktober 1937.)

1. Kristallfällungen einfacher und komplexer Azide.

Die Stickstoffwasserstoffsäure gibt bekanntlich mit denselben Kationen schwerlösliche Verbindungen, wie die Halogenwasserstoffsäuren. Es wurde deshalb die mikroanalytische Brauchbarkeit dieser Fällungen untersucht, indem zur Lösung der nachzuweisenden Kationen festes Natriumazid auf dem Objektträger hinzugesetzt wurde.

$Ag^{\cdot}$. Der meist[2] amorphe Niederschlag wird durch Erhitzen kristallinisch (Stäbchen, vielfach gekreuzt), seine Lösung in Ammoniak hinterläßt nach dem Verdunsten hauptsächlich Kreuze, deren Arme wieder rechtwinklig verzweigt sind. Ein Tropfen einer Silbernitratlösung 1:5000 gibt mit Natriumazid eine eben noch wahrnehmbare Trübung; eine Lösung 1:10.000 gibt noch einige Stäbchen, wenn man sie verdunsten läßt und zu der Lösung des Rückstands in einem Mikrotropfen Ammoniak ein wenig Azid gibt (wenn nötig noch ein wenig verdunsten lassen). Erf.-Gr. also etwa 2,5 γ Ag.

$Hg^{\cdot}$. In einigermaßen konzentrierten Lösungen Fällung von

[1] Vorhergehende Mitteilung in Mikrochemie **21**, 215 (1936).

[2] Bei Gegenwart von Salpetersäure wurden gelegentlich rechteckige Prismen erhalten.

Spießen in verzweigten Aggregaten. Die Lösung von Quecksilber-(1)-nitrat 1:1000 gibt neben amorphen Teilchen noch einige unregelmäßige Stäbchen; in der Lösung 1:2500 tritt keine Fällung mehr ein.

$Pb^{\cdot\cdot}$. Der mit einer Bleinitratlösung 1:1000 eintretende amorphe Niederschlag wird auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure sofort kristallinisch: Stäbe, z. T. in H-, Scherenformen und dgl., daneben auch dreieckige Blättchen in Sternen. Verdünntere Lösungen läßt man verdunsten und fügt das Natriumazid zu der Lösung des Rückstands in einem Mikrotropfen verdünnter Salpetersäure. Bei dieser Art der Ausführung wurden noch Kristalle mit einer Lösung von Bleinitrat 1:50.000 erhalten. Erf.-Gr. etwa $\frac{1}{2}\ \gamma$ $Pb^{\cdot\cdot}$.

$Tl^{\cdot}$. Die Lösung 1:1000 des Thalliumsulfats gibt mit Natriumazid neben Spießen hauptsächlich würfelförmige Kristalle. Lösung 1:2500 negativ.

Die Analogie der Stickstoffwasserstoffsäure mit den Halogenwasserstoffsäuren zeigt sich weiter darin, daß man mit einigen Schwermetallsalzen, Natriumazid und organischen Basen kristallinische Fällungen erhalten kann, beispielsweise mit $Cu^{\cdot}$ oder $Zn^{\cdot\cdot}$ oder $Cd^{\cdot\cdot}$ + Chinolinhydrochlorid + Azid. Da aber diese Fällungen, soweit ich gesehen habe, in analytischer Hinsicht keine Vorteile gegenüber den mit Bromid oder Rhodanid eintretenden bieten, so sei von einer Beschreibung abgesehen.

2. Beschleunigung der Anilin-Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure durch Fe'''.

Nachdem es schon lange bekannt ist[3], daß die mit Kaliumchlorat und Salpetersäure eintretende Anilinschwarzbildung durch Vanadin beschleunigt wird und diese Reaktion zum Nachweis von Vanadin herangezogen wird, mag darauf hingewiesen werden, daß eine Beschleunigung der durch die erwähnten Agenzien erfolgenden Oxydation des Anilins auch durch Fe''' herbeigeführt wird. Beide Reaktionen sind allerdings in der Ausführungsweise und anscheinend auch im Reaktionsprodukt nicht identisch. Zur Ausführung mit Eisen erwärmt man 1 cm^3 einer Lösung von 1 Tropfen Anilin in 5 cm^3 verdünnter Salpetersäure, 1 cm^3 1%ige Kaliumchlorat-

[3] Witz und Osmond, Ber. deutsch.-chem. Ges. **19**, Ref. 318 (1886).

lösung und 1 cm³ Ferrisalzlösung mindestens 5 Minuten im Wasserbad. Die Flüssigkeit färbt sich lila, während ein blinder Versuch — ohne Eisen — diese Färbung nicht zeigt. Die Reaktion trat noch mit 1 cm³ einer Ferrisulfatlösung 1 : 100.000 ein. Erf.-Gr. also etwa 3—4 γ $Fe^{\cdots}$.

Statt Anilin kann auch Sulfanilsäure oder p-Toluidin verwendet werden.

4. Über einen Nachweis von Antimon.

Die von Eegriwe angegebene Farbenreaktion des Antimons mit Rhodamin läßt sich mit der Entwicklung von Antimonwasserstoff durch Zink- und Salzsäure kombinieren. Läßt man den Antimonwasserstoff auf einen Tropfen einer Rhodamin-Quecksilberchloridlösung[4] einwirken, so entsteht ein roter kristallinischer Niederschlag; er besteht aus Stäbchen, die Sterne, Kreuze, H-Formen und dgl. bilden. Bei der Verwendung von 1 cm³ einer 0,01%igen Brechweinsteinlösung ist das Eintreten einer Trübung noch mit unbewaffnetem Auge zu erkennen; unter dem Mikroskop beobachtet man noch Kristalle bei Verwendung von 0,25 cm³ einer 10mal schwächeren Lösung (1 : 100.000). Dies entspricht einer Erfassungsgrenze von etwa 1 γ Sb.

4. Zum Nachweis der Borsäure.

Zu den manchen, bereits zum Nachweis der Borsäure empfohlenen Anthrachinonderivaten, mag noch die leicht zugängliche, da käufliche Rufiansäure (Chinizarinsulfosäure) genannt werden. 1 cm³ ihrer roten Lösung in konz. Schwefelsäure 1 : 1000 gibt mit 1—2 Tropfen Borsäurelösung eine rote Fluoreszenz. Die Reaktion tritt noch mit einer Borsäurelösung 1 : 100.000, und zwar mit 0,2 cm³ ein. Erfassungsgrenze demnach 0,2 γ Borsäure.

5. Farbenreaktionen des Vanadins.

1-, 2-, 5-Toluylendiamin (als Hydrochlorid verwendet) wird mit einer Lösung von Amoniumvanadat 1 : 10.000 grün, dann lila; p-Phenylendiamin gibt eine grüne, wieder verschwindende Färbung,

[4] Gemisch von 1 Teil 0,1%ige Rhodaminlösung mit 9 Teilen 1%iger Quecksilberchloridlösung.

o-Phenylendiamin eine orange. Mit Brenzkatechin Blaufärbung. Mit einer Vanadatlösung 1 : 100.000 tritt die Farbenreaktion des p-Phenylendiamins nicht mehr ein, die Lilafärbung des Toluylendiamins nur langsam. Mit einer Vanadatlösung 1 : 1,000.000 reagiert nur noch das Brenzkatechin. Da die Reaktion noch mit 1 cm^3 dieser Lösung eintritt, so kann man also so 1 γ Ammonvanadat und etwa 0,4 γ Vd nachweisen.

6. Zum Nachweis der Essigsäure.

Den Nachweis der Essigsäure kann man nach einem von mir angegebenen Verfahren[5] so vornehmen, daß man sie über das Kalziumazetat im Azeton überführt und dieses durch eine seiner charakteristischen Reaktionen nachweist. Die mikrochemische Auswertung dieses Verfahrens wird von Feigl, Zappert und Vásquez[6] so vorgenommen, daß sie die Azetondämpfe auf ein mit einer alkalischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd befeuchtetes Papier, zwecks Bildung von Indigo, einwirken lassen. Einen streng spezifischen Nachweis erhält man dadurch, daß man die Azetondämpfe auf die Lösung eines der bekannten Kondensationsreagenzien einwirken läßt und von den entstandenen Kristallen nach Auswaschen des Reagens und Trocknen den Mikroschmelzpunkt bestimmt[7]. Bei Anwendung von p-Nitrophenylhydrazin erhielt ich so das entsprechend den Literaturangaben bei 148° schmelzende p-Nitrophenylhydrazon.

Diese Art des Nachweises ist zweifellos nicht auf die Essigsäure beschränkt; es gelang beispielsweise ebenso leicht, die Ameisensäure über das Kalziumsalz in die Formal-dimedon-Verbindung überzuführen.

---

[5] Nachweis organischer Verbindungen. 2. Aufl. Stuttgart 1923, S. 285.

[6] Mikrochmie **17**, 165 (1935).

[7] Vgl. R. Fischer, Mikrochemie **13**, 123 (1933).

Polarisationsmikroskopische Untersuchung pilzbefallener Hölzer.

Von

Kurt Lohwag.

Aus der Lehrkanzel für Botanik der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Eingelangt am 27. November 1937.)

Von Pilzen befallenes Holz kann grundsätzlich nach zwei Typen abgebaut werden, weshalb Falck[1] zwei Arten von Holzzerstörern, die Korrosions- und die Destruktionsfäule-Erreger unterscheidet. Erstere lösen aus den verholzten Zellwänden zunächst das Lignin heraus und bauen erst nachträglich die Zellulose ab; sie müssen demnach zwei Fermentgruppen besitzen, wobei die zelluloseabbauenden erst nach erfolgtem Ligninabbau zu wirken beginnen. In den ersten Stadien des Abbaues machen die angegriffenen Zellwände einen korrodierten Eindruck, daher auch die Bezeichnung „Korrosionsfäule" für diesen Abbautypus. An Hand histochemischer Reaktionen haben erst kürzlich J. Kisser und K. Lohwag[2] nähere Details über den feineren Ablauf dieses Abbaues mitgeteilt.

Den Erregern der Destruktionsfäule scheinen nun ligninabbauende Fermente zu fehlen. Sie bauen daher nur die Zellulose ab, während die zurückbleibenden Membransubstanzen wohl morphologisch das Zellbild anscheinend unverändert erhalten, wenn sie auch in chemischer Hinsicht gewisse Wandlungen erlitten haben. Nach Falck (l. c.) bleibt das Lignin bei der Destruktion wohl quantitativ erhalten, nimmt aber die Eigenschaften der sogenannten Huminsäuren, bezw. der aus Huminsäuren gebildeten Rohhumussubstanzen an, weshalb er dieses zurückbleibende Lignin als „biologisches" Lignin bezeichnet. Auch C. Wehmer[3] hat schon vorher die Destruktion mit dem Vertorfungsprozeß verglichen. Auf Grund der weitgehenden morphologischen Erhaltung der Zellwände machen mikroskopische Schnitte durch derartige pilzbefallene Hölzer vielfach den Eindruck eines unversehrten Gewebes. Da Falck

[1] Ber. Deutsch. Bot. Ges. **44**, 652 (1926).

[2] Mikrochemie **23**, 51—60 (1937).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 130—134 (1915).

über das Verhalten der Pektinstoffe beim destruktiven Holzabbau keine näheren Angaben macht, wurden an entsprechenden Holzstücken Färbungen mit Rutheniumrot (vergleiche diesbezüglich KISSER und LOHWAG l. c.) durchgeführt, und zwar mit positivem Erfolg. Die Pektinstoffe werden demnach nicht oder kaum in nennenswerter Weise abgebaut.

Die Feststellung, ob diese oder jene Art einer Holzfäule vorliegt, kann auf verschiedene Art und Weise geführt werden: zunächst durch das mikroskopische Bild an und für sich; zweitens durch Ausführung entsprechender histochemischer Reaktionen, die uns ein Bild über die Veränderungen an den Zellwänden geben; ferner mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes, das uns über Vorhandensein oder Fehlen der Zellulose orientiert und schließlich scheint nach den sehr eingehenden Untersuchungen von O. EICHLER [4] auch das Fluoreszenzmikroskop für diese Zwecke herangezogen werden zu können.

Bevor auf die Methodik der polarisationsmikroskopischen Untersuchung näher eingegangen wird, erscheint es notwendig, hier noch einen kurzen Überblick über den Abbau durch einen Destruktionsfäule-Erreger zu geben.

Zur Untersuchung diente stark vom Hausschwamm *(Gyrophana lacrymans* (WULF.) PAT. = *Merulius lacrymans* (WULF.) FR.) befallenes Fichtenholz. Das Holz besaß bereits eine braune Farbe und war infolge der auftretenden Querrisse würfelbrüchig. Zur Vorbereitung für die mikroskopische Untersuchung wurden kleine, durch Zerbrechen gewonnene Holzstückchen mit Glyzerin durchtränkt und dann mit Hilfe des Mikrotoms in Schnitte von 30 μ Dicke zerlegt. Infolge des Zelluloseabbaues ist das Material sehr brüchig und bedarf daher bei der Präparation schonendster Behandlung.

Über das mikroskopische Aussehen ist kurz folgendes zu sagen. Zellform und Zellwanddicke erscheinen wie an Schnitten von intaktem Holz. Infolge des Wegfalles der verfestigenden Zellulose sind allerdings die Wandungen sehr wenig widerstandsfähig geworden und schon durch geringe mechanische Einwirkungen verziehen sie sich leicht, wie dies Abbildung 2 (Tafel IV, Vergr. 60)

[4] Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen über Verholzung und Lignin, Inaug. Diss. Greifswald, 1935.

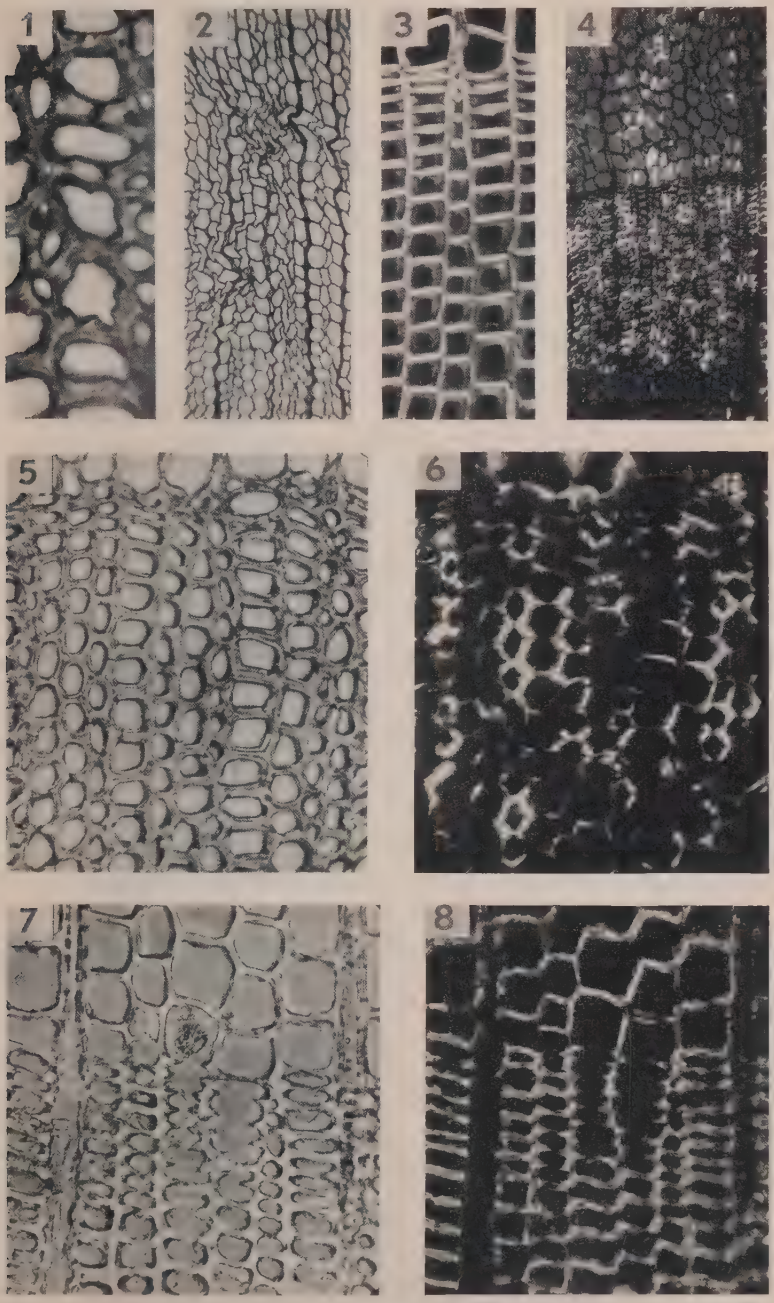
zeigt. An Querschnitten kann man gelegentlich im Spätholz Zellen bemerken, deren Wände wie ausgebrochen oder ausgenagt erscheinen und an Korrosionsbilder erinnern (Abb. 1, Tafel IV, Vergr. 200). An Längsschnitten sind entsprechende feine Längsrillen zu sehen. Es handelt sich hier um mehr oder minder tiefgehende, in der Faserrichtung des Holzes verlaufende Schwundrisse. Diese Erscheinung ist auch schon H. R. Göppert und Th. Poleck [5] aufgefallen. Sie deuten aber diese Bilder in dem Sinne, daß Pilzfäden, die die Zellen der Länge nach durchziehen und den Wandungen dicht angedrückt sind, Erosionen verursachen. Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Zellwände infolge der früher schon genannten chemischen Veränderungen des Lignins eine braune Farbe besitzen.

Für die mikrochemische Prüfung eignete sich zum Nachweis der Verholzung die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion wesentlich besser als die mit Anilinsulfat, da die hier auftretende Gelbfärbung von dem Braun der Zellwände leicht verdeckt wird. Doch ist zu erwähnen, daß die Farbe der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion an hausschwammkrankem Fichtenholz mehr ziegelrot ausfällt, zum Unterschied von der kirschroten Farbe an intaktem Holz. Auch tritt die Mittellamelle nicht so scharf hervor. Eventuell vorhandene Zellulose kann nur bis zu einem gewissen Grade mit Hilfe von Chlorzinkjod nachgewiesen werden, da der Unterschied zwischen den braunen zellulosefreien und violettbraunen zellulosehaltigen Zellwandteilen bei Gegenwart geringerer Zellulosemengen nicht sehr deutlich ist.

Der Nachweis der gesamten vorhandenen Zellulose gelingt jedoch leicht und einwandfrei mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes. Da die Zellulose doppelbrechend ist, leuchtet sie bei gekreuzten Nicols auf (Abb. 3, Tafel IV, Vergr. 200), während das isotrope Lignin dunkel bleibt. Wie wertvolle Dienste hier das Polarisationsmikroskop leistet, zeigt deutlich Abb. 4 (Tafel IV, Vergr. 75); die Zellulose ist bereits zum größten Teil abgebaut und nur an einzelnen Stellen zeigt das Aufleuchten die noch erhalten gebliebenen Zellulosereste an, während die dunkel gebliebenen Wandteile nur noch Pektinstoffe und Lignin enthalten.

[5] Göppert und Poleck, Der Hausschwamm, seine Entwicklung und Bekämpfung. Breslau, 1885.

K. Lohwag, Polarisationsmikroskopische Untersuchungen pilzbefallener Hölzer.



Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Die Abbildungen 5—6 (Tafel IV, Vergr. 200) zeigen nun dieselbe Stelle eines Querschnittes durch hausschwammkrankes Fichtenholz im normalen und im polarisierten Licht. Während im ersteren Falle (Abb. 5) das Querschnittsbild in seinem Aussehen mit dem eines intakten Holzes fast vollkommen übereinstimmt, sieht man bei Betrachtung im Polarisationsmikroskop (Abb. 6) auf den ersten Blick, welch tiefgreifende Veränderungen in der Membran unter dem Einfluß des Pilzes vor sich gegangen sind. Nur an einzelnen Stellen leuchten die Membranen noch schwächer oder kräftiger auf und zeigen damit die noch nicht abgebauten Zellulosereste an. Noch besser als am Querschnitt ist der Abbau der Zellulose im Polarisationsmikroskop an Längsschnitten zu sehen, da infolge der Längsorientierung der Zellulosemicelle die breite Sekundärwand viel stärker aufleuchtet als am Querschnitt.

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich von selbst, daß sich das Polarisationsmikroskop zur Feststellung von Destruktionsfäule ganz hervorragend eignet, da ohne jedwede Behandlung mit Reagenzien oder Farbstoffen sofort ein klares Bild über Vorhandensein und Ausmaß eines Zelluloseabbaues gewonnen werden kann. Da bei der Korrosionsfäule wenigstens in den ersten Stadien der Zelluloseabbau gegenüber dem Ligninabbau in den Hintergrund tritt, in den späteren Stadien der Zelluloseabbau aber in ganz anderer Art vor sich geht, setzt uns das Polarisationsmikroskop auch in die Lage, diese beiden Typen der Fäule in einfachster Art und Weise auseinander zu halten.

Die Abbildungen 7 und 8 (Tafel IV, Vergr. 200) geben das mikroskopische Querschnittbild eines von einem korrosionsfäuleerregenden Pilz *(Fomes Hartigii)* angegriffenen Tannenholzes wieder, und zwar ist in der Abbildung ein Stadium festgehalten, in dem nach vorhergehendem starkem Ligninabbau auch bereits ein merklicher Zelluloseabbau eingetreten ist. Dabei ergeben sich ganz eigenartige Abbaubilder (Abb. 7), wie sie ja kürzlich von Kisser und Lohwag (l. c.) näher beschrieben und erklärt wurden. Auch im Polarisationsmikroskop erscheint nun das Bild der Fäule ganz anders geartet als das der Destruktionsfäule. Die vorhandenen Wandreste enthalten die Zellulose in der ursprünglichen Verteilung, weshalb alles, was an Membran noch vorhanden ist, im Polarisationsmikroskop aufleuchtet (Abb. 8). Dieser Unterschied

zwischen den beiden Typen der Fäule geht bei vergleichender Betrachtung von Abb. 6 und 8 in anschaulicher Weise hervor.

Zusammenfassung.

Bei der mikroskopischen Untersuchung pilzbefallener Hölzer vermag neben der histochemischen Prüfung das Polarisationsmikroskop einerseits hinsichtlich der Feststellung, ob Korrosions- oder Destruktionsfäule vorliegt, andererseits hinsichtlich des feineren Abbaues der Membranen wertvolle Dienste zu leisten. An Hand zweier solcher Fälle wird dies näher gezeigt und ausgeführt.

Über die Bedeutung der Grenzfläche als Reaktionspartner.

Von

Fritz Pavelka.

Chemisches Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack, A. G., Wien.

(Eingelangt am 23. November 1937.)

Es gibt eine große Anzahl von Reaktionen, zu deren Zustandekommen das Vorhandensein einer Hilfssubstanz (hier wollen wir uns nur auf Kolloide beschränken) unerläßlich ist. Diese wird entweder bewußt zugesetzt und ihr dann naheliegenderweise der Charakter eines Katalysators zugeschrieben, oder man bedient sich ihrer unbewußt durch die Ausführungsart der Reaktion. Besonders im letzteren Falle ist man Zufälligkeiten ausgeliefert, die zunächst unvermeidbar scheinen, da eine Beeinflussung durch sie gar nicht in Erwägung gezogen wird.

Es soll nun im folgenden an einigen ausgewählten Beispielen gezeigt werden, in welchen Fällen diese sogenannte Katalyse nur darin besteht, daß durch die Hilfssubstanz ein die Reaktion störender oder verhindernder Katalysator, infolge Adsorption an dem Hilfsstoff, aus seinem Wirkungsgebiet ausgeschaltet wird, wodurch irgendwelche Reaktionsstufen stabilisiert oder ein anderer Ablauf der Reaktionsfolge ermöglicht wird. Interessant für die Mikrochemie im besonderen ist eine überaus große Zahl von Reak-

tionen, bei deren Ablauf die vorhandenen Grenzflächen einen vollwertigen Reaktionspartner darstellen, ohne daß diese Tatsache immer erkannt und bewußt ausgenützt würde.

In diesen Fällen wirkt der Hilfsstoff so, daß entweder eine Phase aus einer Folge von Reaktionen durch Adsorption festgelegt und stabilisiert wird, oder es wird ein Reaktionspartner durch Adsorption in eine aktive Form gebracht. Im letzten Falle, bei Adsorptionsreaktionen (ein großer Teil der Tüpfel-, bezw. Farbreaktionen sind solche), handelt es sich meist darum, den einen Reaktionspartner im möglichst großer Dispersion in die Reaktion zu bringen, was am besten dadurch erreicht wird, daß man ihn selbst an einem geeigneten Medium adsorbiert.

I. Als Beispiel für die Bedeutung der adsorptiven Entfernung eines negativen Katalysators durch eine Hilfssubstanz soll das Kupfer dienen. Es wirkt einerseits vermöge seiner autoxydativen Eigenschaften (insbesonders bei oxydativen Prozessen), kann aber andererseits vermöge seiner stark elektropositiven Eigenschaften selbst in Mikromengen große Verwirrung in den Resultaten anrichten, wie z. B. bei Korrosionsuntersuchungen.

Zum Nachweis des Kupfers diente uns die HAHN'sche Zeitreaktion in der Ausführungsform, wie sie von uns in dieser Zeitschrift bereits beschrieben wurde [1]. Sie beruht darauf, daß Ferrirhodanid in schwachsaurer Lösung durch Natriumthiosulfat reduziert wird, wobei das Verschwinden der intensiven Ferrirhodanidfärbung gleichzeitig als Indikator dient. Diese Reaktion wird durch ganz geringe Mengen von Kupferionen stark beschleunigt und es ist möglich, unter gleichen Arbeitsbedingungen aus einer geeichten Zeit-Kupfermenge-Kurve einen vorhandenen Kupfergehalt zu bestimmen.

Es wurde nach dieser Methode eine Reihe von Adsorbern auf ihre Fähigkeit, Kupferionen zu adsorbieren, untersucht, und zwar sollten zunächst die in den Reagenzien selbst vorhandenen Kupfermengen entfernt werden.

Zunächst mußte jedoch festgestellt werden, ob die Reagenzien selbst (Thiosulfat, Ferrirhodanid, Salzsäure) kupferfrei sind. Dies ist, wie aus dem späteren hervorgeht, nicht der Fall; es zeigte

[1] FRITZ PAVELKA und H. MORTH, Mikrochemie, **13**, 305 (1933).

sich sogar, daß auch eine große Anzahl von Adsorbern Kupfer in aktiver Form enthielten.

Diese mußten natürlich für die weitere Verwendung ausscheiden. In der folgenden Tabelle ist eine Reihe durchschnittlicher Ergebnisse angeführt:

Leerwert (Thiosulfat + Salzsäure + Ferrirhodanid) . .	84 Sek.
Thiosulfatlösung durch 25 cm hohe und 3 cm dicke Watteschicht filtriert	45 „
0,5 g Watte im Thiosulfat durch 3 Minuten	64 „
0,75 g Reisstärke im Thiosulfat durch 3 Minuten . . .	64 „
0,75 g Talkum im Thiosulfat durch 3 Minuten	81 „
0,75 g Kaolin im Thiosulfat durch 3 Minuten	76 „
1 Stück quantitatives Filter, Weißband, 9 cm Durchmesser im Thiosulfat	66 „
1 Stück qualitatives Filter, 9 cm Durchmesser im Thiosulfat	36 „
0,76 g Quarzpulver im Thiosulfat	74 „
0,02 g Gelatine in beiden Lösungen	78 „
0,035 g Agar-Agar in beiden Lösungen	70 „

Wie man sieht, sind alle verwendeten Substanzen als kupferhaltig anzusprechen. Cellulose ist zwar fähig, aus konzentrierteren Lösungen beträchtliche Kupfermengen aufzunehmen und zu speichern, gibt diese aber an ganz reine Lösungen teilweise wieder ab. Talkum, Kaolin und Quarz können verhältnismäßig als sehr rein bezeichnet werden (die abgegebene Kupfermenge beträgt, auf ihr Gewicht berechnet, ungefähr 0,0002—0,004%). Immerhin geben alle diese Substanzen noch etwas Kupfer ab oder sie enthalten dieses in wirksamer Form.

Dagegen bindet Hühnereiweiß das Kupfer wesentlich besser und als besonders wirksam erwies sich allerfeinst gemahlener chemisch reiner Flußspat.

Je 10 Tropfen frisches Hühnereiweiß in beiden Lösungen	102 Sek.
0,75 g Calciumfluorid im Natriumthiosulfat	136 „
0,75 g Calciumfluorid in beiden Lösungen	190 „

Trotz der anscheinend heftigen Adsorption der Kupferionen durch das Calciumfluorid ist ein Teil des adsorbierten Kupfers aus der Grenzschicht heraus doch noch wirksam, denn nach scharfer

Zentrifugierung der Lösung ergibt die überstehende Flüssigkeit eine Entfärbungszeit von 270 Sekunden.

Daß solche Adsorber, insbesondere das Calciumfluorid, auch größere Mengen Kupfer unschädlich machen können, zeigen folgende Zahlen:

Leerwert	58 Sek.
1,5 mg Kupfer zur Thiosulfatlösung und Hinzufügung von 0,75 g Calciumfluorid zu beiden Lösungen	138 „
Demgegenüber bei Zufügung von 1 ccm Hühnereiweiß nur	90 „
Durch Abzentrifugieren des Calciumfluorids nach 8 Min. langer Einwirkung ergibt sich eine Entfärbungszeit von	200 „

Im Laufe zweijährigen Arbeitens mit der Hahn'schen Reaktion (es wurden auf diesem Wege kleinste Kupfermengen in Legierungen quantitativ bestimmt) wurde die Erfahrung gemacht, daß das Glas immer wieder Kupfer an die Lösungen abgibt, so daß diese durchschnittlich nur einen Monat verwendet werden konnten. So fiel beispielsweise die Entfärbungszeit beim Stehen:

0	Stunden	83	Sekunden
600	„	50	„
1200	„	45	„
2800	„	15	„

Daß das Glas in diesem Falle der kupferabgebende Teil war, konnte, wie folgt, nachgewiesen werden:

In normal gewaschenen Gefäßen betrug die Entfärbungszeit einer Blindprobe	35 Sek.
Nach dem Waschen wurde in die Gefäße 1 cm hoch rauchende Salpetersäure gegossen, heftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Auswaschen der Säure mit destilliertem Wasser betrug die Entfärbungszeit der Blindprobe	159 „
Wurden beide Lösungen vorher außerdem mit je 3 g Calciumfluorid geschüttelt, steigt die Entfärbungszeit auf	383 „

Durch die Entfernung des Kupfers, sowohl von der Glasoberfläche als auch aus den Reagenslösungen, erhielten wir also den höchsten je erreichten Wert.

II. Ein technisch sehr wichtiges und viel bearbeitetes Beispiel liefert uns die RASCHIG'sche Hydrazinsynthese. Schon seit einiger Zeit wurde von verschiedenen Seiten vermutet, daß die Zugabe von Leim nicht der Katalysierung des Prozesses dient, wie noch in modernen Lehrbüchern der anorganischen Chemie behauptet wird, sondern vielmehr die Entfernung eines Katalysators zu übernehmen hat, der die Bildung von N_2 auf Kosten der N_2H_2-Ausbeute beschleunigt.

Wir haben nun die Synthese unter wechselnden Versuchsbedingungen wiederholt, und zwar:

1. Gedämpfte Hartglasgefäße (TE-Glas der Fa. SCHÜBEL), die Chemikalien waren käufliche „Chemisch-reine" Produkte.
2. Die gleichen Bedingungen wie unter 1, jedoch unter Zusatz von Gelatine, die aus einer großen Anzahl von zur Verfügung stehenden Proben nach ihrem kleinsten Metallgehalt, insbesonders ihrem Kupfergehalt, ausgewählt worden waren.
3. Die Glasgefäße wurden, wie vorher beschrieben, mit reinster rauchender Salpetersäure gereinigt, das Ammoniak und die Hypochloritlösung wurden durch 10 Minuten mit je 3 g Calciumfluorid auf 100 ccm geschüttelt und die Suspension schärfstens abzentrifugiert.

Das Ergebnis war:

Im Fall 1 war die Ausbeute Null.
Im Fall 2 war die Ausbeute 16,4%, 18,3%, 18,6% der Theorie.
Im Fall 3 war die Ausbeute 46.8%, 56,5%, 57,3% „ „ .

Setzt man eine Lösung von 5 γ Kupfer zu (das Reaktionsvolumen war 300 ccm), so wird die Ausbeute wieder Null, das Hydrazin ist nicht einmal in Spuren qualitativ nachzuweisen gewesen.

Nach M. MØLLER[2] erwies sich das Mannitol als besonders gute Substanz zur Festlegung von Kupferspuren, auch Abkochungen von Flachssamen und Carragheenmoos erwiesen sich als wirksam; alles typische Stoffe von hervorragend kolloiden Eigenschaften.

Die angeführten Zahlen erweisen zur Genüge die eminente Bedeutung, die dem Vorhandensein von Mikromengen störender Stoffe, sei es in den Reaktionspartnern, sei es im Gefäßmaterial (Glas) zuzuschreiben sind. Glücklicherweise verfügen wir gerade im Falle

[2] Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-fys. Medd. **12**, No. 16, 61 (1934).

des Kupfers, das neben Eisen vielleicht der unangenehmste Störenfried bei vielen, besonders organischen Reaktionen, ist, über ein hervorragendes Reagens in Dithizon sowie über geeignete Methoden zur „Entkupferung" von Reagenzien und Glasgefäßen [3].

III. Auf einem anderen, technisch sehr wichtigen Gebiet, dem der Korrosion, konnten wir zeigen [4], wie die bekannte Erhöhung der Korrosion durch Bildung eines Elementes mit einem edleren Metall (Kupfer) nur zu einem geringen Bruchteil auf Grund des FARADAY'schen Gesetzes erklärt werden kann. Wie Modellversuche ergaben, genügten 3—5 γ Kupfer auf 100 ccm, um die gemessene, beträchtliche Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit zu erklären. Besonders interessant ist es, daß die „Wirksamkeit" des untersuchten Korrosionsschutzmittels auf das doppelte ansteigt, und zwar dadurch, daß durch Adsorption des von der Kathode in Lösung gehenden Kupfers die Bildung besonders wirksamer Lokalelemente hintangehalten und dieser Effekt dem verminderten chemischen Angriff infolge Adsorption des Schutzmittels an der zu schützenden Metallfläche überlagert wird.

IV. Eine sehr große Anzahl von Reaktionen ist an ein Medium gebunden, dessen eigentümliche Merkmale durch seine Grenzflächen gegeben sind. Ein Großteil der Tüpfelreaktionen gehört hieher. Während es bei der einen Gruppe von Reaktionen für deren Eintritt gleichgültig ist, ob sie in der Eprouvette, auf der Tüpfelplatte oder auf Papier gemacht werden, spielt bei einer anderen Gruppe die Grenzfläche mit den ihr eigentümlichen Eigenschaften die Rolle eines ebenso wirksamen Reaktionspartners.

In einer umfassenden Untersuchung [5] konnte gezeigt werden, daß eine große Zahl von Farbreaktionen, für deren Endprodukte komplexe oder reine Salzformeln angegeben werden, reine Adsorptionen darstellen. (Siehe die Literaturzusammenstellung loc. cit.) Damit fallen sie aber außerhalb der für die Ionenreaktionen geltenden Gesetzmäßigkeiten und gehorchen einem gänzlich differenten

[3] Siehe hiezu: K. HELLER und Mitarbeiter, Mikrochemie, **18**, 193 (1935) und **23**, 78 (1937), wo sich auch eine Zusammenstellung der Dithizonliteratur findet.

[4] F. PAVELKA, Experimenteller Beitrag zur Frage des Korrosionsschutzes durch Kolloidgraphit, Kolloidzeitschrift (derzeit im Druck).

[5] FRITZ PAVELKA und F. HEISNAR, Kolloid-Zeitschr. **66**, 340 (1934): Über kolloidchemische Vorgänge bei der Farblackbildung.

Komplex von Gesetzen (der Kolloidchemie). Wir würden es nun als von ausschlaggebender Bedeutung halten, die Zugehörigkeit einer Reaktion zu einer der beiden Gruppen (Ionen- oder Kolloidreaktion, bzw. eine Kombination beider) v o r deren Ausarbeitung zu entscheiden. Dies würde erst ermöglichen, die zweckmäßigen Vorkehrungen in optimalem Maße anzuwenden, der Nutzen wäre eine auf die Spitze getriebene Ausnützung der Reaktion, sichere Arbeitsvorschriften und Eindeutigkeit der Auffassung.

Es sollen nun an einigen Beispielen die auftretenden Möglichkeiten erörtert werden.

A. Stabilisierung einer Zwischenstufe.

Als Beispiel wurde die Tüpfelreaktion[6] auf Mangan mit Benzidinazetat gewählt, eine Reaktion, die nur als Tüpfelreaktion durchzuführen ist.

Es wurde eine Mangansulfatlösung verwendet, die im Kubikzentimeter 25 γ Mn, im Tropfen 1 γ Mn enthielt. Die benötigte Lauge war $\frac{n}{100}$. Führt man die Reaktion als Tüpfelreaktion aus, so bringt man zuerst einen Tropfen der Probelösung auf das Papier, dann einen Tropfen Lauge und einen Tropfen Benzidinlösung. Die erhaltene Blaufärbung verschwindet beim Trocknen und erscheint wieder bei neuerlichem Zusatz von Benzidin.

Will man die Reaktion in der Eprouvette ausführen, so erhält man selbst bei der mehrhundertfachen Menge der Erfassungsgrenze[7] des Mangans keine oder nur eine sehr unsichere Reaktion. Dies könnte damit zusammenhängen, daß auf dem Papier und in der Eprouvette verschiedene Aziditätsverhältnisse herrschen, denn auch auf dem Papier verschwindet der Reaktionsfleck beim Trocknen, also bei Verjagung der vorhandenen Essigsäure. Aus diesem Grunde wurde die Reaktion in Puffergemischen (Essigsäure-Na-Azetat) durchgeführt. Diese werden im folgenden mit Nummern bezeichnet, und zwar entsprach:

---

[6] F. Feigl, Chem. Ztg. 44, 869 (1920).

[7] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1935, S. 229.

Nr. 1 ein P_H von 5,9
Nr. 2 ein P_H von 5,3
Nr. 3 ein P_H von 4,7
Nr. 4 ein P_H von 4,1
Nr. 5 ein P_H von 3,5

Man muß bis ca. 50 γ Mn (die 300fache Erfassungsgrenze auf dem Papier!) verwenden, um eine ganz schwache Reaktion zu erhalten, und zwar nimmt die Intensität von 1 gegen 5 ab.

Wiederholt man dasselbe unter Zufügung von einigen Milligrammen Stärke (nicht verkleistert!), so sind alle Proben (allerdings erst nach kurzem Erwärmen im Wasserbad) violett, Nr. 1 am stärksten, abfallend abgestuft gegen Nr. 5.

Wird derselbe Versuch mit verkleisterter Stärke durchgeführt, so ändert sich das Bild grundlegend.

Durchführung: 1 ccm Manganlösung wird mit einigen Milligramm Stärke in verkleistertem Zustand versetzt, dann 1 ccm $\frac{n}{100}$ NaOH zugefügt, mit Luft geschüttelt, Puffer und hierauf 10 Tropfen Benzidinreagens zugesetzt.

Man erhält so bereits bei 2 Gamma Mn in ungefähr 5 ccm Reaktionsvolumen mit Puffer 1—3 sofort leichte Blaufärbung, 5 ist rotbraun. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad zeigt 1 ein sehr schmutziges Violett, 3 ist dumpf violett, 5 rein blau. Da dasselbe Ergebnis erhalten wurde mit einem Zehntel der obigen Flüssigkeitsmenge, so wurde die vom Autor für die Tüpfelreaktion angegebene Erfassungsgrenze leicht erreicht. Dabei war die Farbe kräftig und haltbar.

Es wurde nun dieser Versuch so durchgeführt, daß in den Puffern 1, 3, 5 mit folgenden Kolloiden gearbeitet wurde:

I. Stärke
II. Stärkekleister
III. Agar
IV. Gelatine
V. MoO_3
VI. WO_3
VII. Tannin
VIII. Filterschleim
IX. Zirkonylsulfat
X. Leerprobe

Zusatz: Puffer 1	3	5
I. blaß gelbgrün	grünblau	olivgrün
II. eben bläulich	deutlich bläulich	licht oliv
III. deutlich lila	blau	oliv
IV. eben blaugrün	blaß lila	licht oliv
V. lila	dunkel lila	sehr dunkelblau
VI. lila	blau	sehr dunkelblau
VII. gelbgrün	gelbgrün	gelbgrün
VIII. blaß lila	deutlich lila	oliv
IX. blaß lila	deutlich lila	dunkel lila
X. rötlichlila	rötlichlila	oliv

Hierauf wurden die Proben 3′ im Wasserbad erwärmt. Wie bei den vorerwähnten Versuchen verschiebt sich das Bild ins Verkehrte. Es tritt Aufhellung der großen P_H ein, während die Proben im Puffer 5 die intensivste Blaufärbung zeigen.

1	3	5
I. rotbraun	lichter als 1	lichtes Violett
II. fast farblos	fast farblos	lichtes Violett
III. lichtes Violett	violett	blau
IV. licht rotbraun	lichter als 1	lichter als 1
V. lichter violett	blau	dunkelblau
VI. violett	dunkelviolett	dunkelviolett
VII. gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
VIII. lichtes Violett	dunkelviolett	dunkelviolett
IX. licht gelbbraun	lichtes Blau	violett
X. rotbraun	dunkler als 1	lichtviolett

Daraus ergibt sich, daß Stärke (unverkleisert), Gelatine und Tannin eine schlechte oder keine Wirkung ausüben. Im übrigen könnte man eine Intensitätsrangordnung aufstellen, wie folgt:

1. WO_3,
2. MoO_3,
3. Filterschleim,
4. Zirkon,
5. Agar.

Es möge hier bemerkt werden, daß die verwendeten Wolframsäure- und Molybdänsäurepräparate käufliche trockene Präparate waren. Im Zusammenhang mit der Alterung wird später noch auf diesen Punkt eingegangen werden.

Man kann nun die Ergebnisse der vorausgegangenen Tabelle verwerten und doch nicht von der Ausführungsform der Tüpfelreaktion, die unbedingt viele Vorteile bietet, abgehen. Es wurde

zu diesem Zwecke Wolframsäurepapier hergestellt, und zwar in der Weise, daß quantitatives Filterpapier mit einer Ammonwolframatlösung getränkt wurde. Die Wolframsäure wurde, indem das Filter mit dem Rand auf einem Becherglase auflag, in welchem sich 80% Essigsäure befand, durch die Säuredämpfe gefällt, das Papier hierauf getrocknet. Die Reaktion wurde nun auf diesem so vorbereiteten Papier wie üblich ausgeführt. Die Reaktionsflecken sind nicht so rein blau wie auf dem Papier (im Gegensatz zu den Eprouvettenversuchen), jedoch ist der Fleck infolge Adsorption kleiner und ganz scharf abgegrenzt. Unter sonst gleichen Umständen arbeitend, konnten wir, um auf dem Wolframsäurepapier dieselbe Intensität zu bekommen, die Probelösung bis zu 5mal verdünnen. Nach dem Trocknen waren die Unterschiede noch um das Doppelte größer.

Nicht bewährt hat sich in diesem Falle das Tüpfeln auf Agar und Gelatine. Dies erscheint verständlich, wenn man den amphoteren Charakter dieser Substanzen bedenkt. Diese Substanzen werden sich besonders bei Ionenreaktionen bewähren, wo sie durch die geänderten Diffusionsverhältnisse die Form des Reaktionsproduktes wesentlich beeinflussen und so in vielen Fällen die Reaktion charakteristischer zu gestalten imstande sind.

Dagegen sei auf die Tylose (ein wasserlösliches Cellulosederivat der I. G.) als Tüpfelunterlage durch Imprägnieren von Filterpapier oder Aufgießen auf Objektträger besonders aufmerksam gemacht. Diese Substanz quillt verhältnismäßig leicht, nimmt also die aufgebrachten Tropfen sehr schnell auf und erzeugt durch Adsorption sehr kleine und scharf abgegrenzte Reaktionsflecke.

B. Kurzfristige Reaktionen.

Eine besondere Aufmerksamkeit erfordert der Umstand, daß man bei einem großen Teil der Reaktionen mit Kolloiden (meistens Gelen) arbeitet. Während die Niederschlagsbildung und Auflösung bei Ionenreaktionen in meist nicht meßbarer Zeit erfolgt, müssen wir bei der Koagulation und Peptisation der Kolloide mit Zeiten rechnen, welche von der Größenordnung der Beobachtungszeiten sind.

Die damit wesenhaft verbundene, sich ändernde Reaktionsfähig-

keit äußert sich natürlich in dem durch gewisse Reaktionen festzustellenden analytischen Verhalten.

Die folgenden Beispiele (aus F. Pavelka und F. Heisnar, loc. cit.) mögen dies anschaulich machen.

1. Schwachsaure Aluminiumlösungen reagieren nicht mit Gallocyanin und mit Alizarin. Versetzt man eine Aluminiumchloridlösung 1 : 500 mit 0,5% HCl und fügt 0,02%ige Gallocyaninlösung hinzu, so erhält man eine volle Übereinstimmung der Extinktionskurve mit jener bei A b wesenheit von Aluminium. Wird nun die Aluminiumlösung mit überschüssigem Ammoniak gefällt und fügt man sofort die dem Ammoniak äquivalente Säuremenge hinzu, so löst sich das gebildete Aluminiumoxydhydrat klar auf. Fügt man nun die Gallocyaninlösung hinzu, so erhält man (es sei nochmals betont: in der klaren Lösung!) die für die Adsorption von Gallocyanin charakteristische Verschiebung des Extinktionsmaximums von 5300 Å auf 5700 Å (das heißt: es tritt ein Farbenumschlag von rot nach violett auf). Die Ursache dieses Farbenumschlages ist die Tatsache, daß nur die undissoziierten (violetten) Gallocyanmoleküle auswählend adsorbiert werden, die roten Ionen der Farbbase müssen zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes wieder undissoziierte Moleküle bilden usw., bis der Farbstoff (wenn kein Überschuß genommen wurde) zur Gänze in der Molekülform vorliegt.

In gleicher Weise erhält man auch die Alizarinreaktion (Umfärbung von Gelb nach Rosenrot).

Die Reaktionsfähigkeit, der wie oben hergestellten Al-„Lösung", dauert aber bei Zimmertemperatur nur ungefähr 10 Minuten. Offenbar führt die Auflösung des Aluminiumoxydhydrates wenigstens bei den untersuchten Konzentrationsverhältnissen nicht direkt zur molekularen Lösung, durch die Salzsäure erfolgt zunächst eine Peptisation zu einem Aluminiumoxydhydrat s o l, durch weitere Einwirkung der Säure auf die Solteilchen erfolgt schließliche Überführung in den molekulardispersen Zustand. Diese Verhältnisse scheinen für die Auflösung, „Dissolution", (Wo. Ostwald und H. Schmidt, Kolloidzeitschrift **43**, 276 [1927]) eines Oxydhydratgeles charakteristisch zu sein und gewinnen auf diese Weise allgemeine Bedeutung.

Wenn hier gezeigt werden konnte, daß durch fortschreitende Peptisation eines Reaktionsteilnehmers binnen kurzer Zeit der Ausfall einer Reaktion verursacht werden kann, so ist auch der umgekehrte Vorgang, die Koagulation, imstande, gleiche Wirkungen hervorzubringen. Besonders unangenehm bemerkbar kann sie sich dann machen, wenn sie, ohne daß sie bewußt in Rechnung gezogen wäre, nur als Funktion der Zeit, als Alterung, auftritt.

Ein bei Zimmertemperatur sehr rasch alterndes Gel ist durch Säure gefällte WO_3. Beiliegende Kurve (Abb. 1) zeigt die Reak-

Tabelle I. Temperatur 14° C.

Alter des Wolframsäuresols	Farbstoff adsorbiert
5 Minuten	65·5 %
10 Minuten	50·0 %
15 Minuten	48·5 %
30 Minuten	30·0 %
45 Minuten	18·5 %
90 Minuten	14·5 %
120 Minuten	10·0 %

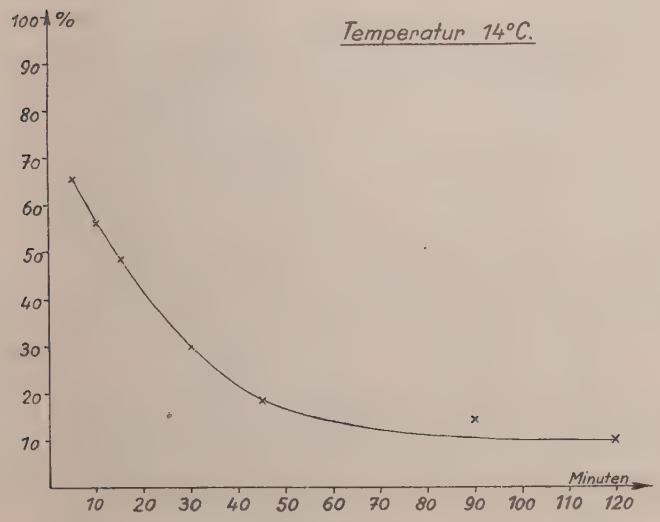


Abb. 1.

tionsfähigkeit dieser Wolframsäuregels gegenüber Gallocyanin als Funktion der Zeit (F. Pavelka und F. Heisnar, loc. cit.). Man kann aus dieser Kurve ersehen, daß in der Zeit zwischen 5 Minuten und 2 Stunden die Empfindlichkeit der Reaktion auf ungefähr ein Siebentel gesunken ist.

Wie heftig solche Alterungen in der Wärme verlaufen, konnte am Chromoxydhydratgel gezeigt werden. Dieses ist bei Zimmertemperatur ein typisch langsam alterndes Gel. Seine Reaktionsfähigkeit sinkt erst bei 1000 Stunden unter 20%. Dasselbe erreicht man aber schon durch 15 Minuten langes Erwärmen im Wasserbad [8]. Diese Beispiele zeigen, was es bedeuten kann, wenn man beim Arbeiten einmal eine Viertelstunde oder 2 Stunden an der falschen Stelle unterbricht. Solche Veränderungen dürften in vielen Fällen Ursache der Divergenzen in den Resultaten sein, die oft beim Ausarbeiten und bei der späteren Benützung einer Reaktion auftreten. Im ersten Fall wirkt der von selbst sich einstellende Arbeitsritus im Sinne der Erzielung gleichmäßiger Resultate.

C. Erzielung einer Reaktionsfähigkeit durch Adsorption.

Im vorigen Kapitel sollte gezeigt werden, wie sich die spontane Teilchenvergröberung zufolge Alterung auf das Eintreten, bezw. die Empfindlichkeit von Reaktionen auswirken kann. Umgekehrt kann man durch Maßnahmen, die eine größere Dispersion eines zur Reaktion zu bringenden Stoffes gewährleisten, die Empfindlichkeit erhöhen, ja man kann eine Reaktion erhalten, die mit dem normalen erhaltenen Dispersionsgrad gänzlich ausbleibt.

Der Einfluß des Dispersionsgrades läßt sich auf folgende Weise sehr augenfällig demonstrieren. Es wurde die Mangan-Benzidinreaktion, wie früher beschrieben, an Molybdänsäure durchgeführt.

Das Molybdänsäurepräparat war durch Fällen und Trocknen erhalten und typisch polydispers (Treibacher Chem. Werke). Wurde nun das Ganze zentrifugiert, so waren die großen Teilchen zuunterst und die Dispersion nahm gegen die Oberfläche zu, die untersten Schichten waren überhaupt nicht angefärbt, die oberste

[8] K. Klanfer u. F. Pavelka, Kolloid-Z. **57**, 324 (1931).

Schichte war dunkelblau, dazwischen fand ein allmählicher Übergang statt.

Man kann mit Gallozyanin eine sehr empfindliche Tüpfelreaktion auf Blei führen[9]. Mit Bleisulfat, das einige Stunden am Wasserbad gestanden ist, reagiert Gallozyanin praktisch gar nicht, frisch gefälltes Bleisulfat wird eben sichtbar angefärbt. Tüpfelt man aber die Bleilösung auf Filtrierpapier und bringt hierauf ein kleines Tröpfchen Schwefelsäure hinzu, so ist die Reaktionsfähigkeit so weit gestiegen, daß noch 1 γ Blei deutlich nachzuweisen ist. Diese Ausführungsform ist deswegen wichtig, weil sie eine Trennung von Ag, Cu, Bi, Cd ermöglicht.

Zusammenfassung.

Im vorliegenden ist der Versuch gemacht worden, die Bedeutung von Grenzflächen als gleichwertigen Reaktionsteilnehmer aufzuzeigen. Es ergeben sich daraus für die Durchführung solcher Reaktionen ganz neue Gesichtspunkte, deren Kenntnis und Berücksichtigung für die Reaktion selbst in vorteilhaftester Weise zur Geltung kommen. Die wichtigsten Grenzflächenwirkungen können wie folgt kurz zusammengefaßt werden:

1. Ein negativer Katalysator wird durch Adsorption festgelegt und ganz oder teilweise unwirksam gemacht (Beispiel: Das Kupfer bei chemischen Reaktionen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß das adsorbierte Kupfer in seiner Wirksamkeit sehr geschwächt, aber nicht ausgeschaltet wird. Es muß also zu seiner vollständigen Ausschaltung der Adsorber aus dem System entfernt werden).
2. Bei elektro-chemischen Reaktionen (Korrosionen) sollte eine Schutzwirkung von Kolloiden immer darauf untersucht werden, ob diese nicht im wesentlichen als Adsorber für Mikromengen edlerer Ionen fungieren und auf diese Weise die Bildung von Lokalelementen hintanhalten.
3. Aus einer Reaktionsfolge kann eine Stufe selektiv adsorbiert und auf diese Weise stabilisiert werden (Beispiel: Manganreaktion.

[9] F. Pavelka, Mikrochemie **7**, 301 (1929).

4. Reaktionen mit Gelen sind zeitabhängig: Sowohl ihre Dissolution als auch ihre Koagulation (Alterung) sind eine Funktion der Zeit und damit ist auch ihre Reaktionsfähigkeit eine Funktion der Zeit (Beispiel: Gallocyanin-Aluminium und Gallocyanin-Wolframsäure).
5. Die Durchführung einer Reaktion mit einem festen Körper kann in vielen Fällen ermöglicht werden, indem dieser in hochdisperser Form aus einer adsorbierten Phase gebildet wird (Beispiel: Bleireaktion).

Sammelreferat.

Aus dem Französischen übersetzt von Prof. Dr. E. Neusser, Wien.

Mikromethoden zur Analyse des Essigs.

Von

Gh. Ghimicescu.

Laboratorium für Hygiene, Oradea, Rumänien.

(Eingelangt am 20. August 1937.)

Vor zwei Jahren veröffentlicht ich Mikromethoden für die Analyse des Weines, die dem *Congrès National de la Société des Medicins amis du vin de France* mitgeteilt worden waren; dieser Kongreß fand im Bèziers und in Montpellier vom 25. bis 28. Oktober 1934 statt.

Da man bis heute bei laufenden Analysen des Essigs sich nur makrochemischer Methoden bedient, die aber zu großen Unzukömmlichkeiten führen, stellen wir uns die Aufgabe, auf die Analyse des Essigs, die oben genannten Mikromethoden anzuwenden.

Die Gesamtazidität. 1 ccm des Essigs wird in das kegelförmige Gefäß C (siehe Abb. 1) gebracht und 10 ccm destil-

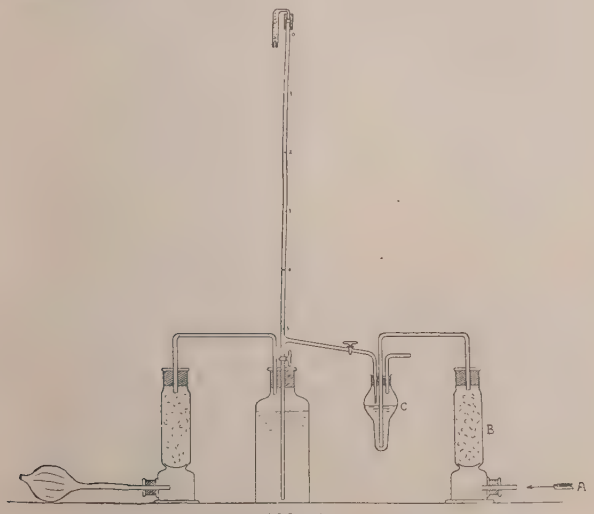


Abb. 1.

liertes Wasser und einige Tropfen Methylrot hinzugefügt. Man stellt den Apparat zusammen und läßt durch die Lösung während einiger Minuten Blase für Blase einen Strom von CO_2-freier Luft durchstreichen. Hierauf läßt man 0,01 n Ba $(OH)_2$-Lösung aus einer Mikrobürette bis zum Erscheinen der zitronengelben Färbung tropfenweise zufließen. Während dieser ganzen Zeit läuft der Luftstrom durch die Lösung weiter.

g Essigsäure pro Liter $= 6 \times a$,

a = verbrauchte ccm 0,01 n $Ba(OH)_2$.

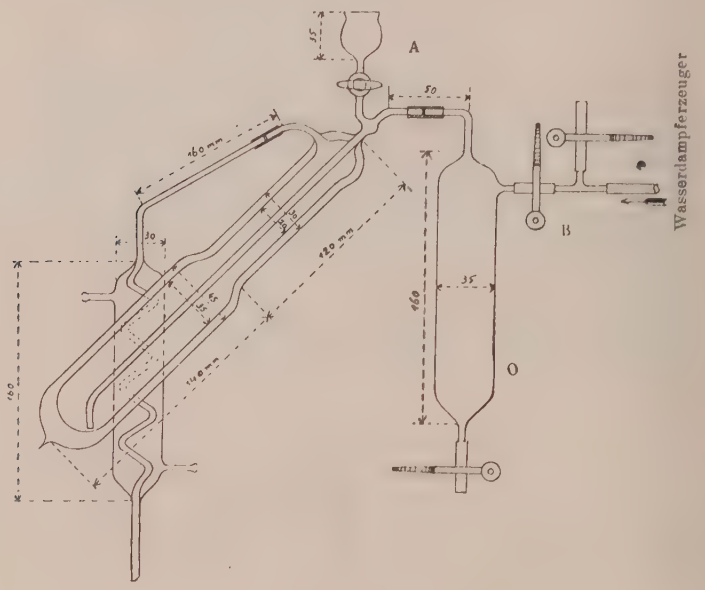


Abb. 2.

Die flüchtige Säure. 0,1 ccm Essig werden durch den Trichter A (Abb. 2) quantitativ in den Apparat gebracht. Hierauf heizt man den Wasserdampferzeuger an, schließt jedoch den Hahn B und läßt den Wasserdampf in die Luft entweichen, bis alles CO_2 aus dem Wasser vertrieben ist. Durch Öffnen des Hahnes B bei gleichzeitigem Schließen des Hahnes E stellt man die Verbindung mit der Destillationsapparatur her und reguliert den Dampfstrom derart, daß der untere Teil des Kühlers nicht erwärmt

wird. Man treibt 100 ccm Flüssigkeit über. Hierauf unterbricht man die Dampfzufuhr. Das durch das Abkühlen entstehende Vakuum saugt die Flüssigkeit aus dem Kolben in das Waschgefäß O und der Apparat ist für die nächste Bestimmung bereit.

20 ccm des Destillates werden nach dem bei der Bestimmung der Gesamtazidität angegebenen Verfahren mit 0,01 n Barytlauge titriert.

g Essigsäure pro Liter = 30 × verbrauchte ccm Lauge.

Die fixe Säure = Differenz aus der Gesamtsäure und der flüchtigen Säure.

Milchsäure: Man bringt 0,1 ccm Essig in ein gut gereinigtes Zentrifugengläschen, fügt 2 Tropfen Methylrot und 1 ccm destilliertes Wasser hinzu. Jetzt stumpft man zunächst mit gesättigter Bariumhydroxydlösung die Hauptmenge der Säure ab und fügt hierauf bis zum Umschlag in zitronengelb 0,1 n $Ba(HO)_2$-Lösung zu, versetzt mit 0,5 ccm Bariumchloridlösung und bringt mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 3 ccm. Nach Zugabe von 7 ccm 96%igem Alkohol rührt man mit einem Glasstab gut um, den man dann mit 1 ccm 96%igem Alkohol abspült. Hierauf läßt man 2 Stunden ruhig stehen und zentrifugiert dann mit 1300—1400 Touren, dekantiert die klare Lösung in eine Platinschale, wäscht den Niederschlag 2mal mit je 3 ccm 80%igem Alkohol, indem man mit einem Glasstab gut umrührt, den man mit je 1 ccm 80%igem Alkohol abspült. Die durch Zentrifugieren erhaltenen klaren Lösungen verdampft man auf dem Wasserbad bis zur Sirup-Konsistenz, fügt 1 ccm Kaliumsulfidlösung hinzu und bringt zur Trockene. Das Schälchen wird mit aufgesetztem Deckel schwach geglüht und die verkohlte Masse mit etwas destilliertem Wasser aufgenommen und das Eindampfen und Glühen wiederholt und unter Zugabe von Perhydrol diese Operation so lange durchgeführt, bis man einen reinweißen Rückstand erhält. Dieser Rückstand wird mit 15 ccm 0,01 n H_2SO_4 aufgenommen und auf dem Wasserbad einige Minuten erwärmt und hierauf quantitativ in das Titrationsgefäß gebracht. Die Titration erfolgt in gleicher Weise wie oben angegeben.

g Milchsäure in Liter = 9 (a — b) — 75 . c,

a = ccm 0,01 n H_2SO_4,

b = ccm 0,01 n $Ba(OH)_2$, die zum Zurücktitrieren verbraucht wurden,

c = ccm 0,01 n $Ba(OH)_2$, die der flüchtigen Säure als Essigsäure berechnet entsprechen.

Äpfelsäure: 5 ccm Essig werden in ein Porzellanschälchen gebracht, mit 25 ccm gesättigter Bariumhydroxydlösung und 5 ccm Bariumchloridlösung versetzt und auf dem Wasserbad bis nahezu zur Trockene gebracht; dann wird der noch feuchte Rückstand mit 2 ccm kochendem Wasser aufgenommen und quantitativ in ein Zentrifugenröhrchen von 15 ccm Inhalt gebracht, wobei man zum Nachspülen 2mal je 1 ccm destilliertes Wasser verwendet. Hierauf wird zentrifugiert, die klare überstehende Flüssigkeit in ein Zentrifugengläschen gebracht und der Rückstand mit 1 ccm Wasser in der üblichen Weise gewaschen.

Diese klare Lösung versetzt man mit 10 ccm 96%igem Alkohol, rührt mit einem Glasstab gut durch, den man mit einer Waschflüssigkeit (bereitet aus 2 Vol. 96%igem Alkohol und 1 Vol. Wasser) abspült. Hierauf läßt man vier Stunden stehen, zentrifugiert, dekantiert die klare Lösung und wäscht den Niederschlag mit obiger Waschflüssigkeit. Nun wird der Niederschlag mit 2 ccm kochendem Wasser unter kräftigem Umrühren einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, und nochmals zentrifugiert; dann wird in ein neues Zentrifugengläschen dekantiert und der Rückstand mit 1 ccm heißem Wasser gewaschen. Die klare Lösung wird mit 8 ccm 96%igem Alkohol versetzt und diese Operation so lange wiederholt, bis der schließlich erhaltene Niederschlag in kochendem Wasser vollständig löslich ist. Man fügt zur so erhaltenen Bariummalat-Lösung 0,5 ccm 25%ige Schwefelsäure hinzu und zentrifugiert. Die klare Flüssigkeit dekantiert man wieder, wäscht nach und fügt 1 ccm 50%ige Kalilauge, 0,5 ccm Eisessig und 8 ccm 96%igen Alkohol hinzu, rührt kräftig mit einem Glasstab um, und kratzt an den Wänden des Röhrchens. Der Stab wird mit Alkohol abgespült und die Lösung 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Hierauf wird neuerlich zentrifugiert, die klare Lösung in ein Porzellanschälchen gebracht und der Rückstand im Zentrifugenröhrchen 3mal mit 3 ccm 70%igem Alkohol gewaschen, die Lösung mit 2 ccm 50%iger Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Hierauf fügt man 3 ccm des Rea-

gens von PINÉRUA[1] hinzu und läßt auf dem Wasserbad noch weitere 5 Minuten stehen, spült in einen Meßkolben von 20 ccm und füllt bis zur Marke auf. Man vergleicht in einem Kolorimeter von AUTENRIETH mit einer Standardlösung[2].

Gesamtweinsäure: 2 ccm Essig werden in ein Zentrifugenröhrchen gebracht, welches sorgfältig gereinigt wurde. Man fügt 0,5 ccm Eisessig, 0,5 ccm Kaliumazetatlösung und 0,1 g pulvriges Kaliumchlorat zu, rührt bis zur Lösung des Kaliumchlorats mit einem Glasstab um, fügt 2 ccm 96%igen Alkohol hinzu, kratzt an den Wänden bis zum Auftreten der ersten Kalium-Bitartratkristalle, spült den Stab mit 1 ccm 96%igem Alkohol ab und läßt 2 Nächte in der Kälte stehen. Hierauf wird zentrifugiert und das gebildete Kalium-Bitartrat im Röhrchen mit 4 ccm kochendem Wasser behandelt, zentrifugiert und die Lösung des Kalium-Bitartrats in einen Meßkolben von 20 ccm gebracht. Zum Waschen des Röhrchens werden 3mal je 3 ccm kochendes Wasser verwendet. In den Meßkolben bringt man noch 1 ccm Eisessig, schüttelt gut durch und fügt 2 ccm einer 10%igen klaren, farblosen Lösung von Natrium-Metavanadat hinzu, füllt bis zur Marke auf und kolorimetriert mit Hilfe des Kolorimeters von AUTENRIETH gegen eine Standardlösung[3].

[1] Reagens von PINÉRUA: Man löst unmittelbar vor dem Gebrauch 1 g β-Naphthol in 50 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure.

[2] Standardlösung: Man wägt 0,1 g Anilinbraun (Vesuvin, Merck) ab und bringt es in einem Meßkolben von 150 ccm, der destilliertes Wasser enthält. Man schüttelt um, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrates werden auf 150 ccm verdünnt. Mit dieser letzteren Lösung füllt man das Prisma des Kolorimeters von AUTENRIETH, das man hierauf luftdicht verschließt. Eine so hergestellte Standardlösung hält sich unverändert mehrere Monate lang.

[3] Standardlösung: Standard Nr. 1. Man wägt auf einer Analysenwaage 2 g Kaliumbichromat pro Analysi ab, die man in einen Meßkolben von 20 ccm bringt; man fügt destilliertes Wasser bis in die Nähe der Marke hinzu, stellt bis zur vollständigen Lösung auf ein kochendes Wasserbad, füllt nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser zur Marke auf und schüttelt durch.

Standard Nr. 2. Man wägt auf der Analysenwaage 0,4 g Kaliumbichromat pro Analysi ab und geht in derselben Weise wie unter Nr. 1 vor.

Die so hergestellten Standardlösungen füllt man in die Prismen des Kolorimeters von AUTENRIETH, die man vorher sorgfältig mit heißer Chromschwefelsäure und mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgewaschen hat. Die Prismen werden mit ihren Glasstopfen verschlossen, welche man noch außerdem mit geschmolzenem Paraffin abdichtet.

Bitartrat: 2 ccm Essig werden in ein Zentrifugenröhrchen mit 15 ccm Inhalt gebracht und mit 10 ccm Äther-Alkoholmischung versetzt [4], gut durchgemischt und zwei Nächte in der Kälte stehen gelassen; das Bitartrat wird dann in gleicher Weise wie die Gesamtweinsäure bestimmt.

Die freie Weinsäure wird als Differenz zwischen der Gesamtweinsäure und dem Bitartrat berechnet.

Kalium: In einem Platinschälchen werden 25 ccm Essig unter Zugabe von 1 ccm 10%iger Schwefelsäure bis zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird vorsichtig verkohlt, mit 5 ccm Wasser aufgenommen, zur Trockene gebracht und neuerlich schwach geglüht. Diese Operation wird unter Zugabe von H_2O_2 so lange wiederholt, bis der Rückstand kohlefrei ist. Der Rückstand wird mit 5 ccm 10%iger Natriumkarbonatlösung, die etwas gesättigte Natronlauge enthält, aufgenommen, auf dem Wasserbad neuerlich zur Trockene gebracht und der Rückstand schwach geglüht. Hierauf nimmt man mit 3 ccm einer 1%igen wässrigen Sodalösung, die etwas gesättigte Natronlauge enthält, auf und filtriert in einen Meßkolben von 10 ccm. 4 ccm dieser Lösung bringt man in ein Zentrifugengläschen, fügt 0,5 ccm Eisessig tropfenweise hinzu, versetzt noch mit 5 ccm Kobalt-Nitrit-Reagens [5], mischt gut durch, läßt 45 Minuten ruhig stehen und zentrifugiert dann eine halbe Stunde mit 1300—1400 Touren.

Die klare Flüssigkeit hebt man vorsichtig ab, ohne den Niederschlag aufzurühren und wäscht das Röhrchen und den Niederschlag vorsichtig 3mal mit je 3 ccm einer 1%igen Aluminiumsulfatlösung, ohne den Niederschlag aufzurühren. Nach Entfer-

[4] Äther-Alkohol: 1 Volumen Äther + 2 Volumina 96%igen Alkohol.

[5] Kobalt-Nitrit-Reagens (nach KRAMER-TISDALL mit Abänderung der beigemischten Essigsäure, deren Menge auf 1 ccm herabgesetzt ist, statt der 12,5 ccm, wie sie KRAMER und TISDALL empfehlen. Diese Änderung wurde vorgenommen, um das Reagens längere Zeit haltbar zu machen.)

Lösung A: Man löst 20 g kristallisiertes Kobalt-Azetat (nickelfrei) in 50 ccm destillierten Wassers und fügt 1 ccm Eisessig hinzu.

Lösung B: Man löst 120 g Natrium-Nitrit (kaliumfrei) in 180 ccm destillierten Wassers; man fügt 210 ccm dieser Lösung B. zur ganzen Menge der Lösung A und schickt einen Luftstrom durch zur Entfernung der Stickoxyde, die hiebei entstehen. Das so bereitete Reagens kann lange Zeit in sorgfältig verschlossenen Flaschen aufbwahrt werden.

nung des letzten Waschwassers fügt man 3 ccm 5%iger Trinatriumphosphat-Lösung hinzu, rührt gut durch, erhitzt das Röhrchen 5 Minuten auf dem Wasserbad, zentrifugiert, bringt die klare Lösung in einen Meßkolben von 20 ccm und wiederholt dieselbe Operation mit frischem Trinatriumphosphat. In den Meßkolben gibt man 5 ccm einer essigsauren Salipyrin-Lösung[6] und 5 ccm Eisessig und füllt bis zur Marke auf. Nach 20 Minuten vergleicht man in einem Kolorimeter von DUBOSQ mit einer Standardlösung, die man aus einer Kaliumchloridlösung von bekanntem Gehalt nach Durchführung derselben Operationen erhält.

Handelt es sich um die Bestimmung kleiner Mengen Kalium (unter 1 mg), so verwendet man, um gute Resultate zu erhalten, das photoelektrische Kolorimeter von Dr. B. LANGE, mit dem man noch Kaliummengen bis zu 0,1 mg bestimmen kann.

Kalzium: 4 ccm des vollkommen klaren Essigs werden in ein Zentrifugenröhrchen gebracht, 1 ccm gesättigte Ammonium-Oxalat-Lösung und 2 ccm gesättigte, filtrierte Ammonium-Azetat-Lösung hinzugefügt. Man schüttelt gut durch und läßt eine Stunde ruhig stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 8 ccm, zentrifugiert 15 Minuten mit 1300—1400 Touren, entfernt die klare überstehende Flüssigkeit, wäscht den Niederschlag dreimal mit je 4 ccm Ammoniak (konzentrierter Ammoniak auf 1 : 50 verdünnt). Durch Erwärmen mit 2 ccm n-Schwefelsäure bringt man den Niederschlag in Lösung und titriert mit 0,01 n Permanganat-Lösung. Die Anzahl der Kubikzentimeter 0,01 n Permanganat-Lösung mal 50 ergibt die Kalziummenge pro Liter Essig.

Alkohol: 5 ccm Essig werden in einen Kolben der Destillationsapparatur (Abb. 3) gebracht und mit Natronlauge neutralisiert. Man fügt noch 20 ccm Wasser hinzu und destilliert 20 ccm Flüssigkeit über, die man in einem Meßkolben auffängt. 2 ccm dieses Destillates bringt man quantitativ in ein Gefäß, wie es für die Bestimmung des Glyzerins verwendet wird. Man fügt 5 ccm Kalium-Bichromat-Lösung[7] und hierauf noch unter guter Kühlung 5 ccm

[6] 5%ige essigsaure Salipyrin-Lösung. Man löst die nötige Menge Salipyrin in einer gesättigten Natrium-Azetat-Lösung auf und fügt etwas Eisessig zu.

[7] Kalium-Bichromat-Lösung: Man wägt 47,50 g Kalium-Bichromat, das vorher geschmolzen und fein pulverisiert wurde, ab, bringt sie in einen Meßkolben von 100 ccm und setzt ungefähr 600 ccm destilliertes Wasser und 100 ccm konz.

konzentrierte Schwefelsäure zu. Man schmilzt das Rohr ab und erhitzt 30 Minuten auf dem Wasserbad; hierauf kühlt man, öffnet das Rohr und bringt den Inhalt quantitativ in einen 20-ccm-Meßkolben. Man vergleicht kolorimetrisch mit einer Lösung, die man sich durch obige Operationen aus einer Alkohollösung von bekanntem Gehalt bereitet hat.

Benützt man das photoelektrische Kolorimeter von Dr. B. Lange, so kann man sich ein für allemal einen Faktor bestimmen, mit dem man die abgelesene Extinktion multipliziert, wodurch man direkt die Alkoholmenge für 100 ccm Essig bekommt, ohne mit einer Standardlösung arbeiten zu müssen.

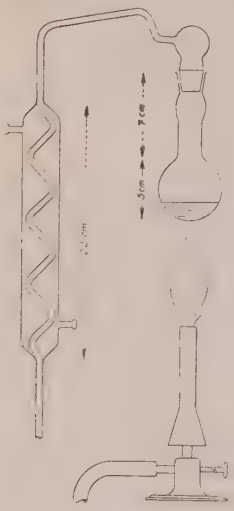


Abb. 3.

Trockenextrakt: Man befreit 50 ccm Essig durch Eindampfen mit Wasser von allen flüchtigen Bestandteilen und bestimmt von diesem Abdampfrückstand durch Auswägen eines genau bekannten Volumens das spez. Gewicht. Spez. Gew. mal 0,2585 ergibt den Gehalt des Essigs an Trockenextrakt.

Glyzerin: 1 ccm Essig wird in ein kleines Porzellanschälchen gebracht, 4 cm dest. Wasser und 0,5 g Kalziumoxyd zugesetzt und eingedampft, bis der Inhalt der Schale die Konsistenz von weichem Fleisch angenommen hat.

Der noch feuchte Rückstand wird mit 5 ccm 96%igem Alkohol behandelt und die klare Flüssigkeit in ein Zentrifugengläschen dekantiert. Diese Operation wiederholt man noch einmal und zentrifugiert. Die klare Lösung verdampft man in einer Porzellanschale und nimmt hierauf den Inhalt der Schale mit 4 ccm absolutem Alkohol auf, bringt ihn in ein Zentrifugenröhrchen und spült die Schale noch zweimal mit 2 ccm einer Alkohol-Äther-Mischung aus (2 Vol. absoluten Alkohol + 3 Vol. absoluten Äther). Die Lösung im Zentrifugenröhrchen versetzt man mit 6 ccm wasserfreiem Äther, mischt gut durch, läßt absitzen

Schwefelsäure hinzu. Nach vollständiger Lösung und Abkühlung auf 15° C füllt man mit destilliertem Wasser zur Marke auf.

und zentrifugiert. Die klare Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad sorgfältig vom Alkohol befreit und der Inhalt der Schale mit 1 ccm Wasser versetzt. Hierauf fügt man 5 ccm gesättigtes Bromwasser hinzu, schwenkt gut um und bringt es in ein Kugelröhrchen. Die Schale wird noch zweimal mit je 2 ccm gesättigtem Bromwasser nachgespült, das Röhrchen zugeschmolzen und 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Der Inhalt des Röhrchens wird quantitativ in einen Meßkolben von 20 ccm gespült, in dem sich ungefähr 1 g Zinkstaub befindet; dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt, bis das Brom ganz verschwunden ist. Man filtriert, bringt 1 ccm des klaren Filtrats in ein Kugelrohr, setzt 1 ccm einer wässrigen, 5%igen frisch bereiteten Lösung von Brenzkatechin hinzu und versetzt unter guter Kühlung mit 10 ccm sehr reiner Schwefelsäure (d = 1,84), schüttelt gut durch, schmilzt das Röhrchen zu und erhitzt genau 5 Minuten auf einem Wasserbad. Nach dem Erkalten öffnet man das Röhrchen und bringt den Inhalt in einen Meßkolben von 20 ccm, indem man mit konzentrierter Schwefelsäure nachspült und mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Marke auffüllt. Nach 10 bis 15 Minuten kolorimetriert man gegen eine Standardlösung.

Die Standardlösung bereitet man sich, indem man eine genau bekannte Menge Glyzerin in der gleichen Weise behandelt.

Das photoelektrische Kolorimeter von Dr. B. LANGE hat auch hier den Vorteil der größeren Bequemlichkeit und Objektivität, denn es gestattet nach einer einmaligen Eichung mit bekannten Mengen Glyzerin direkt aus der Extinktion mal einem Faktor die vorhandene Glyzerinmenge zu bestimmen.

Asche und Alkalität der Asche des Essigs: 10 ccm Essig werden in einer Platinschale bis zur Trockene gebracht, der erhaltene Rückstand vorsichtig verkohlt, mit Wasser aufgenommen, neuerlich eingedampft und bis zur Erlangung einer kohlefreien Asche geglüht.

Mikrobestimmung der Alkalität der Asche des Essigs: Man nimmt die Asche mit 2—3 ccm Wasser auf, versetzt mit genau 10 ccm 0.1 n-Schwefelsäure, bringt den Inhalt quantitativ in das Titrationsgefäß C (Abb. 1) und titriert in üblicher Weise mit 0,01 n-Lauge zurück (Zahl der verbrauchten ccm = a).

$$g\ K_2CO_3 \text{ im Liter} = (100 - a) \times 0{,}069.$$

Chloride: Man bringt in einen Meßkolben von 20 ccm 0,5 g Tierkohle, füllt mit Essig bis zur Marke auf und läßt unter öfterem Durchschütteln 2—3 Stunden stehen, filtriert durch ein trokkenes Filter und bringt 10 ccm des klaren, farblosen Filtrates in ein Zentrifugierröhrchen, setzt 1 ccm 5%iger Salpetersäure und 0,5 ccm einer 1%igen Lösung von Nitroprussid-Natrium hinzu. Hierauf titriert man mit einer 0,01 n-Merkuri-Nitrat-Lösung [8] bis zu einer schwachen bleibenden Trübung.

In einem Blindversuch bestimmt man die Menge Merkuri-Nitrat, die 10 ccm dest. Wasser verbrauchen. 1 ccm Merkuri-Nitrat entspricht 0,3546 mg Chlor.

Sulfate.

A. Bestimmung der gesamten Sulfate.

20 ccm Essig, der, wenn er reich an Kalzium ist („gegipster Essig"), vorher durch Oxalatfällung von Kalzium befreit wurde, wird unter Zugabe von 2 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft und auf diese Weise die schwefelige Säure entfernt, mit 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht, neuerlich eingedampft und schwach geglüht. Die Operation unter Zugabe von H_2O_2 wird wiederholt, bis ein reinweißer Rückstand erhalten wird; der Rückstand wird 3mal mit je 3 ccm kochendem Wasser ausgezogen und in einen 10-ccm-Meßkolben filtriert. 5 ccm des Filtrates bringt man in ein Zentrifugenröhrchen, setzt 5 ccm Benzidin-Reagens [9], 0,5 ccm einer Lösung von α-Dinitrophenol [10] und tropfenweise Salzsäure (1 : 4) bis zur Entfärbung

[8] 0,01 n-Merkurinitrat-Lösung: Man wägt 1,083 g rotes Quecksilberoxyd ab, die man in einen Meßkolben von 1000 ccm bringt; man setzt 10 ccm Salpetersäure (d = 1,40) zu, schüttelt bis zur vollständigen Lösung und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf.

Diese Lösung muß alle zwei Wochen durch Titration mit einer 0,01 n-Natriumchlorid-Lösung in der angegebenen Weise überprüft werden.

[9] Benzidin-Reagens: Man gibt in eine Reibschale 2 g Benzidin, die man mit 5 ccm Wasser verreibt; man bringt das ganze in einen Meßkolben von 1 Liter und wäscht die Reibschale mit destilliertem Wasser aus. Man fügt 2,5 ccm Salzsäure (d = 1,19) zu, schüttelt bis zur vollständigen Lösung und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf.

[10] Wässerige Lösung von α-Dinitrophenol zu 0,05%.

und hierauf noch einen Überschuß von 0,5 ccm zu. Hierauf läßt man 45 Minuten stehen und zentrifugiert. Der Niederschlag wird mit je 4 ccm einer Benzidin-Sulfat-Lösung (bereitet durch Verdünnen einer gesättigten Benzidinsulfat-Lösung auf das Doppelte) so lange gewaschen, bis Kongorotpapier nicht mehr blau gefärbt wird. Man setzt hierauf 4 ccm kochendes Wasser zu und titriert in der Hitze mit 0,02 n-Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein.

mg K_2SO_4 im Liter = ccm 0,02 n-Na OH $\times$ 1,73 $\times$ 100.

Die Verwendung von 0,459 als Faktor statt 1,73 ergibt das Resultat in mg SO_3.

B. Bestimmung der anorganischen Sulfate.

20 ccm Essig werden in einer Porzellanschale unter Zugabe von 0,5 g frisch ausgeglühter Tierkohle auf ein Volumen von 4—5 ccm eingedampft. Hierauf setzt man 30%ige Natronlauge zu, so daß die Lösung schwach alkalisch ist und bringt neuerlich auf ein kleines Volumen, filtriert in einen 10-ccm-Meßkolben und verfährt weiter wie bei der Bestimmung des Gesamtsulfates.

C. Organische Sulfate werden aus der Differenz berechnet.

Phosphate.

A. Bestimmungen der gesamten Phosphate.

10 ccm Essig werden in einer Platinschale mit einer Mischung von Natriumkarbonat und Nitrat versetzt, bis Lackmuspapier schwach blau gefärbt wird, zur Trockene gebracht und geglüht, bis man eine vollkommen weiße Asche erhält; dann werden einige Kubikzentimeter kochendes Wasser und ein Tropfen Phenolphthalein zugesetzt und mit 10%iger Essigsäure angesäuert. Man filtriert in einen 20-ccm-Meßkolben und bringt 5 ccm dieser Lösung in ein Zentrifugengläschen, versetzt mit 5 ccm Uranylazetatlösung, rührt mit einem Glasstab gut um, den man mit 2 ccm Reagens gut abspült. Nach 15 Minuten Stehen wird zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag 2mal mit 96%igem Alkohol gewaschen. In 1 ccm 10%iger Schwefelsäure wird der Niederschlag in Lösung gebracht und in einen 100-ccm-Meßkolben gebracht. Man fügt 5 ccm einer 20%igen

Kaliumferrozyanid-Lösung zu, füllt auf 100 ccm auf und kolorimetriert.

B. Bestimmung der anorganischen Phosphate.

5 ccm mit Tierkohle entfärbten Essigs bringt man in ein Zentrifugengläschen, fügt 1 ccm 1%iger Essigsäure und 5 ccm Uranylazetat-Lösung hinzu und verfährt wie oben angegeben.

C. Organische Phosphate ergeben sich aus der Differenz.

Reduzierende Zucker.

Die Vorbereitung des Essigs. 10 ccm Essig werden mit 0,01 n-NaOH genau neutralisiert und auf $^2/_3$ seines Volumens eingedampft. Hierauf in einen Meßkolben von 20 ccm gebracht, 0,5 ccm 2 n-Essigsäure und 2 ccm einer Lösung von basischem Bleiazetat zugesetzt. Man läßt den Niederschlag absitzen und fällt das überschüssige Blei mit gesättigter Natriumsulfat-Lösung. Nach 3—4stündigem Stehen wird aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert.

Bei Rotweinessig, oder wenn die filtrierte Flüssigkeit noch nicht farblos ist, wird mit Tierkohle behandelt.

1. Bestimmung der reduzierenden Zucker.

4 ccm des klaren farblosen Filtrats bringt man in ein Zentrifugierröhrchen, fügt 4 ccm FEHLING'sche Lösung a und 4 ccm FEHLING'sche Lösung b[11] hinzu, mischt gut durch und bringt 3 Minuten in ein kochendes Wasserbad. Nach dem Erkalten wird zentrifugiert, der Niederschlag zweimal mit je 3 ccm kochendem dest. Wasser gewaschen und hierauf 5 ccm Eisenlösung[12] zugesetzt. Man titriert mit 0,04 n-Permangat-Lösung.

[11] FEHLING'sche Lösungen: a) Man löst 40 g Kupfervitriol ($CuSO_4 . 5 H_2O$) in 1000 ccm destilliertem Wasser.

b) Man löst 200 g Seignettsalz und 150 g NaOH in 1000 ccm destilliertem Wasser. Man bewahrt die beiden Lösungen in getrennten Flaschen auf und mischt sie erst im Augenblick des Gebrauchs.

[12] Eisenlösung, hergestellt aus 50 g Ferrisulfat oder auch 60 g Ferri-Ammonium-Sulfat, 200 g Schwefelsäure (d = 1,84) und destilliertem Wasser bis zum Gesamtvolumen von 1000 ccm.

Diese Lösung darf Permanganat-Lösung nicht reduzieren. Sollte das dennoch der Fall sein, so fügt man tropfenweise Permanganat-Lösung bis zur vollständigen Oxydation zu.

Aus der beiliegenden Tabelle ergibt sich sofort die Menge der reduzierenden Zucker in Gramm pro Liter Essig.

ccm MnO_4K 0,04 n	Red. Zucker in g/l	ccm MnO_4K 0,04 n	Red. Zucker in g/l	ccm MnO_4K 0,04 n	Red. Zucker in g/l	ccm MnO_4K 0,04 n	Red. Zucker in g/l
0,50	0,33	2.60	1,63	4,70	3,03	6,80	4,51
0,55	0,36	2,65	1,67	4,75	3,07	6,85	4,54
0,60	0,39	2,70	1,70	4.80	3,10	6,90	4,58
0,65	0,42	2,75	1,73	4,85	3,13	6,95	4,61
0,70	0,45	2,80	1,77	4,90	3,17	7,00	4,65
0,75	0,48	2,85	1,80	4,95	3,20	7,05	4,68
0,80	0,51	2,90	1,83	5,00	3,24	7,10	4,72
0,85	0,54	2,95	1,86	5,05	3,27	7,15	4,75
0,90	0,57	3,00	1,89	5,10	3,31	7,20	4,80
0,95	0,60	3,05	1,93	5,15	3,33	7,25	4,83
1,00	0,63	3,10	1,96	5,20	3,37	7,30	4,87
1,05	0,66	3,15	1,99	5,25	3,41	7,35	4,90
1,10	0,69	3,20	2,03	5,30	3,44	7,40	4,94
1,15	0,72	3,25	2,06	5,35	3,47	7,45	4,97
1,20	0,75	3,30	2,09	5,40	3,51	7,50	5,00
1,25	0,78	3,35	2,13	5,45	3,55	7,55	5,03
1,30	0,81	3,40	2,16	5,50	3,59	7,60	5,08
1,35	0,84	3,45	2,19	5,55	3,62	7,65	5,11
1,40	0,87	3,50	2,23	5,60	3,66	7,70	5,15
1,45	0,90	3,55	2,26	5,65	3,69	7,75	5,19
1,50	0,93	3,60	2,29	5,70	3,73	7,80	5,23
1,55	0,96	3,65	2,32	5,75	3,77	7,85	5,26
1,60	0,99	3,70	2,36	5,80	3,80	7,90	5,30
1,65	1,03	3,75	2,39	5,85	3.84	7,95	5,33
1,70	1,06	3,80	2,43	5,90	3,87	8,00	5.37
1,75	1,09	3,85	2,46	5,95	3,91	8,05	5,41
1,80	1,12	3,90	2,49	6,00	3,94	8,10	5,45
1,85	1,15	3,95	2,53	6,05	3,97	8,15	5,49
1,90	1,19	4,00	2,56	6,10	4,00	8,20	5,53
1,95	1,21	4,05	3,59	6,15	4,04	8,25	5,56
2,00	1,25	4,10	2,63	6,20	4,08	8,30	5,60
2,05	1,28	5,15	2,66	6,25	4.11	8,35	5,63
2,10	1,31	4,20	2,69	6,30	4,15	8,40	5,67
2,15	1,35	4,25	2,73	6,35	4,18	8,45	5,71
2,20	1,38	4,30	2,76	6,40	4,22	8,50	5,75
2,25	1,41	4,35	2,79	6,45	4,25	8,55	5.79
2.30	1,44	4,40	2.83	6,50	4,29	8,60	5,82
2,35	1,47	4,45	2,86	6,55	4,33	8,65	5,86
2,40	1,51	4,50	2,89	6,60	4,36	8,70	5,90
2,45	1,54	4,55	2,93	6,65	4,40	8,75	5,93
2,50	1,57	4,60	2,96	6,70	4,43	8,80	5,97
2,55	1,60	4,65	3,00	6,75	4,47	8,85	6,00

Eisen: Das gesamte Eisen des Essigs.

4 ccm Essig werden in einer Platinschale mit gesättigter Bariumhydroxyd-Lösung alkalisch gemacht und 1 ccm 10%ige Bariumchlorid-Lösung hinzugefügt. Hierauf wird zur Trockene verdampft und geglüht, der Rückstand mit einem Tropfen Perhydrol behandelt, bis er nach dem Glühen reinweiß ist. Der Rückstand wird in 4 ccm 5%iger Salzsäure aufgenommen und die Lösung filtriert. 2 ccm des Filtrates werden mit 1 ccm dest. Wasser, 1 ccm 20%iger Kaliumrhodanid-Lösung und 5 ccm Essigester versetzt. Man schüttelt gut durch, hebt die Esterschicht ab und kolorimetriert sie gegen eine Standardlösung [13].

Ferri-Eisen im Essig. Es wird bestimmt, indem man den Essig direkt mit Kaliumrhodanid, Salzsäure und Essigester versetzt und ausschüttelt.

Ferro-Eisen erhält man, indem man vom Gesamteisen das Ferri-Eisen abzieht.

Borsäure: Man bringt 50 ccm Essig in eine Platinschale, setzt 6 Tropfen einer 3%igen Azulitmin-Lösung und Natriumkarbonat-Lösung zu bis zum Farbenumschlag. Hierauf dampft man zur Trockene und glüht vorsichtig bis zur Entfernung der Kohle. Den Rückstand bringt man in den Destillationskolben a (Abb. 4) und spült die Schale mit je 5 ccm absolutem, azetonfreiem Methylalkohol nach, fügt noch 10 ccm Methylalkohol zu und gibt in den Kolben noch etwas Bimsstein. Hierauf stellt man die Destillationsapparatur zusammen und läßt durch den Trichter b tropfenweise, unter ständigem Umschütteln, 5 ccm konz. H_2SO_4 zufließen, wo-

[13] Standard-Lösung: a) Man wägt genau 0,1 g Kristallviolett („für mikroskopische Zwecke", Merck) ab und bringt sie in einen Meßkolben von 100 ccm; man fügt etwas 96%igen Alkohol hinzu, schüttelt um und füllt mit 96%igen Alkohol zur Marke auf. 4 ccm dieser Lösung werden in einen Meßkolben mit 96%igem Alkohol auf 20 ccm verdünnt. b) Gesättigte alkoholische Lösung von Methylrot.

In einen Meßkolben von 20 ccm bringt man 1,6 ccm der verdünnten Lösung a (4 ccm auf 20 ccm verdünnt) und 5 ccm der Lösung b und füllt mit 96%igem Alkohol zur Marke auf.

Man schüttelt gut durch, bringt 10 ccm dieser Lösung in einen Meßkolben von 20 ccm und füllt mit 96%igem Alkohol zur Marke auf. Mit dieser letzteren Lösung füllt man das Prisma des Kolorimeters von AUTENRIETH und verschließt hierauf das Prisma luftdicht.

bei das Kühlerende in die vorgelegten 15 ccm gesättigter Bariumhydroxydlösung eintauchen muß. Nachdem die gesamte Schwefelsäure zugefügt ist, wird die Destillation durch Erwärmen mit einer kleinen Flamme fortgesetzt, bis weiße Dämpfe von Schwefelsäure auftreten. Hierauf läßt man erkalten, fügt neuerlich 5 ccm absoluten, azetonfreien Methylalkohol zu und destilliert wieder. Dies wird noch zweimal wiederholt. Nach Beendigung dieser Ope-

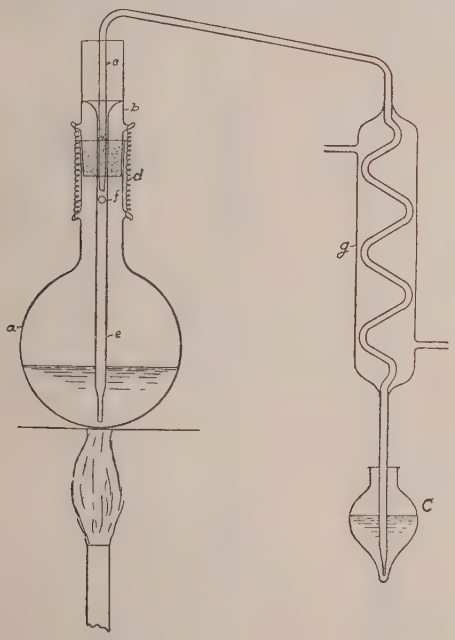


Abb. 4.

rationen säuert man mit 1—1.5 ccm 10%iger Salzsäure an und fügt noch 5 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu. Mit Hilfe des Titrationsapparates (Abb. 1) wird unter Durchleiten von CO_2-freier Luft der Überschuß von Salzsäure mit Bariumhydroxyd-Lösung neutralisiert, bis die Rosafärbung 5 Minuten bestehen bleibt. Hierauf fügt man 5 ccm doppelt destilliertes Glyzerin hinzu und titriert mit einer 0,01 n-Bariumhydroxyd-Lösung, bis die Rosafärbung 5 Min. bestehen bleibt; die Lösung wurde in der Weise

gestellt, daß man eine gewogene Menge reiner Borsäure den gleichen Operationen unterworfen hat, wie sie oben angegeben sind. Es empfiehlt sich, mit den verwendeten Reagenzien einen Blindversuch zu machen und einen eventuell auftretenden Blindwert bei der Bestimmung der Borsäure in Rechnung zu stellen.

Gesamte schwefelige Säure.

2 ccm sirupöse Phosphorsäure werden in den Destillationskolben A (Abb. 5) gebracht (Siedeverzug!), der Apparat zusammen-

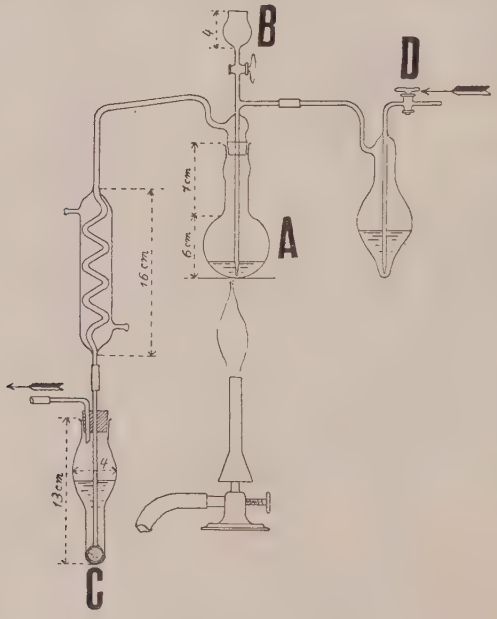


Abb. 5.

gestellt und im Gefäß C 10 ccm 5%ige Kalilauge vorgelegt. Mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe und des KIPP'schen Apparates füllt man die Apparatur mit reinem Wasserstoff und läßt auch während der ganzen Destillation Wasserstoff durch die Apparatur streichen. In die mit Wasserstoff gefüllte Apparatur bringt man 5 ccm Essig, ohne daß Luft in den Apparat eindringt.

Hierauf erhitzt man den Destillationskolben mit einem Brenner und destilliert so lange, bis der Rückstand des Kolbens sirupös geworden ist. Hierauf läßt man die Apparatur im Wasserstoffstrom erkalten.

Der Inhalt des Vorlagegefäßes wird in einen Titrierkolben, in welchem sich 10 ccm 25%ige Schwefelsäure und 5 ccm 0,02 n-Jodlösung befinden, gebracht und mit 0,01 n-Natriumthiosulfat-Lösung titriert. Die Berechnung erfolgt in der üblichen Weise.

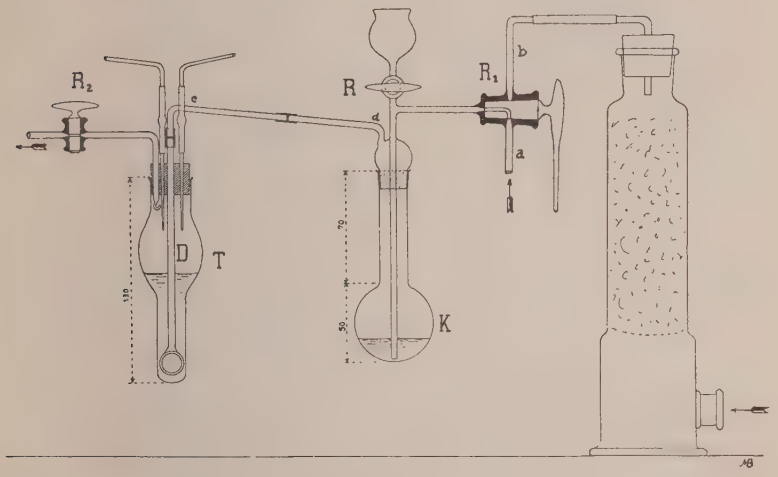


Abb. 6.

Freie schwefelige Säure (nach der von SUMULEANU und BOTEZATU für Wein angegebenen Methode). Man bringt in den Kolben K (Abb. 6) 2 ccm Phosphorsäure und in das Gefäß T 10 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd und ein bis zwei Tropfen Methylrot und neutralisiert gegebenen Falls mit 0,02 n-Natronlauge. Hierauf läßt man durch geeignete Bedienung der Hähne einen CO_2-Strom durch die Apparatur streichen, den man so reguliert, daß im Inneren der Apparatur ein kleiner Unterdruck entsteht. Durch den Hahn R läßt man 10—20 ccm Essig einfließen, ohne daß Luft in den Apparat dringt. Man setzt eine Stoppuhr in Gang und läßt 10 Minuten CO_2 durch den Apparat streichen. Hier-

auf verdrängt man durch CO_2-freie Luft die Kohlensäure aus dem Apparat und aus dem Vorlagegefäß, und titriert die gebildete Schwefelsäure, nachdem man durch geeignetes Ausspülen auch die Mengen SO_2 gewonnen hat, die sich an der inneren Oberfläche des Verteilungsrohres D kondensiert haben und die dort durch den Luftstrom oxydiert wurden.

1 ccm 0,02 n-Natronlauge entspricht 0,64 mg SO_2.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc.

Bericht über die 94. Tagung der American Chemical Society in Rochester. New York, 6. bis 10. September 1937 (Mikrochemie).

Die von der Sektion Rochester ausgezeichnet vorbereitete 94. Tagung der *American chemical Society*[1], welche von ungefähr 3500 Mitgliedern und Gästen besucht war, hatte für alle in Mikrochemie interessierten Chemiker mehrere Anziehungspunkte. Neben den zahlreichen Vorträgen in der *Microchemical Section*, über die im Folgenden speziell berichtet wird, wurden zwei sehr gut besuchte und überaus interessante Symposia abgehalten, eines über „Quantitative Spektrographische Analyse" (Vorsitzender: O. S. Duffendack, University of Michigan) und ein anderes über „Die Anwendung des Polarisationsmikroskopes" (Vorsitzender: C. W. Mason, Cornell University). Dr. L. T. Hallett, Eastman Kodak Co., Rochester, hatte überdies einen Besuch in der mikrochemischen und mikroskopischen Abteilung der Eastman Kodak-Werke und eine vollständige Besichtigung der Bausch & Lomb Optical Co. (optische Apparate, Mikroskope, Linsen) vorbereitet. Veranstaltungen, welche wertvolle Einblicke sowohl in die praktische Anwendbarkeit der Mikromethoden in einem industriellen Laboratorium, als auch in die technischen Einzelheiten der Erzeugung und des Aufbaues eines der wichtigsten Instrumente des Mikrochemikers, des Mikroskopes, vermittelten.

Die Microchemical Section traf sich am 9. September im Hotel Seneca, wo unter dem abwechselnden Vorsitze von Dr. Frank Schneider und Dr. W. R. Kirner vor ungefähr 250 Teilnehmern 18 Arbeiten aus dem Gebiete der Mikroanalyse diskutiert wurden. Anschließend fand eine einstündige, inoffizielle Aussprache über verschiedene methodische Einzelheiten („Kunstgriffe") statt, in welcher sich zahlreiche Teilnehmer mit wertvollen praktischen Erfahrungen, die ja so wichtig auf mikrochemischem Gebiete sind, zum Worte meldeten. Diese Neueinführung eines regen Gedankenaustausches hat sich vorzüglich bewährt und wird wahrscheinlich ein wichtiger Programmpunkt künftiger Tagungen werden. In der Mittagspause fanden sich gegen 80 Mikrochemiker zu einem gemeinsamen Mittagessen zusammen; manche praktische Anregungen für die weitere Entwicklung der MICROCHEMICAL SECTION im speziellen, und der Mikrochemie in U.S.A. im allgemeinen, wurden in den anschliessenden Diskussionen vorgebracht, wie z. B. Abgrenzung mikrochemischer Methoden von den Makromethoden, Anerkennung von mikrochemischen Methoden im Falle von Gerichtsgutachten und die Vereinheitlichung der Maße mikrochemischer Apparate (gleichzeitig auch die der entsprechenden Methoden). Für letzteres Gebiet waren schon am Tage vorher in einer Zusammenkunft führender Mikrochemiker die Arbeitsgrundlagen ausgearbeitet worden.

---

[1] Vergl. Bericht über die 93. Tagung der A.C.S., Mikrochemie **22**, 260 (1937).

Eine neue Mikrowaage. I. B. JOHNS, State University of Iowa, Iowa City. Das neue Instrument ist aus einer Kombination verschiedener Konstruktionsgedanken der bekannten Mikrowaagen entstanden. Im allgemeinen ist das Prinzip der elektromagnetischen Mikrowaage mit der Unterstützung des Balkens durch einen Quarzfaden beibehalten, nur ist dieser Faden bedeutend stärker (0,05 bis 0,08 mm) und länger gewählt (10 cm); die Befestigung erfolgt mit einem Tröpfchen Schellak. Der dreieckige, 3 g schwere Aluminiumbalken besitzt an dem einen Ende eine fein zugespitzte Nadel, welche gegenüber einer zweiten Spitze, dem sogenannten „festen Zeiger", schwingt. Ein Vergrößerungsglas gestattet die exakte Feststellung der Ruhelage der Waage. Für die Aufhängung des Arbeitsschälchens und der Gegengewichte (Tara) auf der gegenüberliegenden Seite dienen Fäden aus künstlicher Seide, welche gegenüber Quarz den Vorteil größerer Festigkeit und geringerer Bruchgefahr haben; außerdem drehen sie sich nicht ein. Ein Glimmerblättchen an der Schälchenaufhängung wirkt als Dämpfung und verhindert zu kräftige Ausschläge der Waage. Eine kleine Magnetnadel, die unterhalb des Unterstützungspunktes des Balkens in waagrechter Lage angebracht ist, befindet sich im Kraftfelde eines Solenoides. Die Kraft, welche die Nadel von einer zur Horizontalen geneigten Stellung in die Ruhelage zurückbringt, ist proportional dem Strom, der durch das Solenoid fließt; die Stromstärke ist daher auch proportional der Gewichtsmenge, welche auf das Schälchen aufgelegt ist. Die Messung des Stromes erfolgt durch die Einschaltung eines konstanten Widerstandes (ungefähr 20 Ohm) in den Stromkreis, der noch einen zweiten, aber veränderlichen Widerstand (0 bis 20.000 Ohm) besitzt, und Bestimmung des Spannungsabfalles über den konstanten Widerstand mittels eines Potentiometers. Durch die Wahl passender Widerstände kann man den Spannungsabfall so regeln, daß 1 Volt = 1 mg ist, also die Ablesung direkt das Gewicht angibt. Auf einem billigen Potentiometer kann man noch leicht 1 Millivolt ablesen, welches einem Mikrogramm entspricht. Mittels einer kleinen Empfindlichkeitsschraube kann der Schwerpunkt der Waage verändert werden. Das bisher benützte Instrument hat eine Empfindlichkeit von 0,001 mg, kann aber leicht für eine Empfindlichkeit von 0,1 μg umgeändert werden.

Der Vortragende beschreibt eingehend, wie man sich die Waage selbst aus Materialen aufbauen kann, welche in jedem Laboratorium leicht zugänglich sind. Die Waage wird nach dem bei NERNST-Waagen üblichen Verfahren mit Drähten von bekanntem Gewichte geeicht. Das Instrument ist sehr stabil und wird durch Erschütterungen wenig beeinflußt, wodurch eine Arretierungsvorrichtung des Balkens überflüssig wird. Magnetische Gegenstände im Laboratorium oder auf dem Arbeitstisch scheinen keinen wesentlichen Einfluß auf die Ablesungen auszuüben. Der Quarzfaden ist so stark, daß die Waage sogar im Auto transportiert werden kann. Da die Waage vollkommen geschlossen ist, braucht man keine besonderen Vorsorgen gegen Staub oder Feuchtigkeit zu treffen. Wie bei allen Waagen mit Quarzfadenaufhängung des Balkens ist auch hier eine gewisse Einschränkung in bezug auf das Gewicht der Wägegefäße gegeben. Dieses Instrument hat sich im Studentenlaboratorium für Rückstands-

bestimmungen und für die Einwaagen bei maßanalytischen Bestimmungen ausgezeichnet bewährt.

Ein elektrischer Heizofen für die automatische Verbrennung organischer Substanzen. L. T. HALLETT, Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y. Wenn mikroanalytische Methoden in einem industriellen Laboratorium Anwendung finden, so müssen die folgenden Punkte berücksichtigt werden: 1. die Bestimmung muß verhältnismäßig einfach sein und möglichst automatisch ablaufen, so daß dem Chemiker mehr Zeit für Wägungen, Berechnungen, Titrationen usw. gegeben ist; 2. eine größere Anzahl von Analysen als mit den klassischen Methoden soll in achtstündiger Arbeitszeit zu Ende geführt werden. — Die Aufstellung der mikrochemischen Waagen in dem Verbrennungsraum ist im Laboratorium des Vortragenden durch die Platzverhältnisse bedingt. Die Notwendigkeit der Einführung elektrisch geheizter Verbrennungsöfen wurde schon früher besprochen [2]. Die zwei Heizkörper sind nunmehr wesentlich aus Aluminium hergestellt. Um die Heizkörper andauernd auf der Arbeitstemperatur belassen zu können, sind sie derart konstruiert, daß sie aufgeklappt und durch einen Kreisbogen zurückgeschoben werden können; auf diese Weise können die Verbrennungsröhren abkühlen, ohne daß der Strom ausgeschaltet werden muß. Die Anordnung der Heizelemente und die innere Konstruktion der Heizkörper ist, abgesehen von einer besseren Isolierung der strahlenden Wärme, nicht wesentlich geändert worden. Der kurze Heizkörper, welcher die Verbrennung der Substanz einleitet und reguliert, wird durch eine Schraube, die mit einem kleinen Elektromotor verbunden ist, vorgetrieben. Eine kleine Drahtbürste gleitet über drei oder vier verschieden lange, isolierte Metallplatten, an welche verschieden starke Widerstände angeschlossen sind. Dadurch rückt der kleine Heizkörper zuerst langsam an die Probe heran, bis die Substanz zu verbrennen beginnt; dann erst wird die Geschwindigkeit des Vorrückens gesteigert, um eine vollständige Verbrennung herbeizuführen. Flüssigkeiten kondensieren sich zuweilen in der Zone vor dem stationären, langen Heizkörper und deswegen wird das Vorrücken des beweglichen Heizkörpers gegen das Ende der ersten Verbrennung zu wieder verlangsamt. Wenn schließlich der bewegliche Heizkörper einen bestimmten Punkt erreicht hat, wird er automatisch ausgeschaltet. Der beschriebene Verbrennungsapparat dient zur Bestimmung von C, H, N, S und Halogenen.

Für die Halogenbestimmung nach PREGL kommt eine Verbrennungsröhre aus Quarz zur Verwendung, bei welcher der Absorptionsteil in der Art eines T-Rohres im rechten Winkel angesetzt ist. Die obere Öffnung des vertikalen Rohres dient zur Einführung der Absorptionsflüssigkeit und der Auswaschflüssigkeit und wird während der Verbrennung mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossen. Das vertikale Rohr enthält eine Glasspirale und im oberen Teil Glasperlen, an welchen sich die Absorptionsflüssigkeiten verteilen. Die Auslaufspitze ist mit einem Hahn versehen. Da der horizontale Teil des Rohres nicht ausgespült zu werden braucht, kann der Katalysator in Form eines Platinbandes oder von Platinasbest für eine ansehnliche Zahl von Bestimmungen im

[2] Mikrochemie **21**, 144 (1936).

Rohre verbleiben. Die Verwendung des automatischen elektrischen Ofens für die Verbrennung der Probe bewirkt im Verein mit diesen Änderungen in der Konstruktion des Verbrennungsrohres eine beträchtliche Steigerung der Zahl der Analysen pro Tag. Mit einem Verbrennungsofen können 12 bis 14 Halogenbestimmungen (Titration der Halogensäuren), 8 bis 9 Stickstoffbestimmungen nach DUMAS oder ungefähr 8 bis 9 Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen in einer 8stündigen Arbeitsperiode zu Ende geführt werden. Eine 25%ige Erhöhung der Arbeitsleistung, geringere Ermüdung der Chemiker und bessere Resultate sind das Ergebnis dieser seit einiger Zeit in den Eastman Kodak Laboratorien eingeführten Neuerungen.

Verbesserte Arbeitsmethoden für das Trocknen und Wägen von Proben in der Mikroanalyse. D. F. HAYMAN, Merck & Co., Rahway, N. J. Man muß mit drei verschiedenen Arten von hygroskopischen Substanzen rechnen, die sich durch ihre „relative Hygroskopizität" unterscheiden: a) solche mit langsamer Feuchtigkeitsaufnahme, ungefähr 1 μg pro Minute, b) solche mit rascher Wasseraufnahme, die sofort größere Gewichtszunahmen in Berührung mit Luft aufweisen, und c) solche, die unter vollkommenem Ausschluß von feuchter Luft gewogen oder analysiert werden müssen. Um nicht vollständig unzuverlässige Resultate zu erhalten, ist es sehr wichtig, zu bestimmen, welcher von diesen drei Typen die zu analysierende Substanz entspricht. Hiefür ist es natürlich notwendig, daß die mikrochemische Waage innerhalb mehrerer Minuten die Nullage um nicht mehr als ± 2 μg verändert.

Für das Wägen von Substanzen der Klassen a und b der obigen Einteilung wird ein neues Wägeschweinchen beschrieben, welches aus sehr dünnem Glase besteht und höchstens 1 g wiegt. Die Kappe ist mit einem vortrefflichen Außenschliff auf das sehr kurze Wägegefäß aufgesetzt und endet in ein Röhrchen mit drei kapillaren Verengungen, welches eine Nachahmung der Ansatzröhrchen der PREGL'schen Absorptionsapparate vorstellt. Diese Anordnung erlaubt ein Trocknen des Schweinchens und des Pt-Schiffchens, welches auf die Hälfte der üblichen Länge reduziert ist, mit der Substanz im Ultra-Vakuum bei Zimmertemperatur oder im ABDERHALDEN'schen Trockenapparat bei beliebiger konstanter Temperatur. Eine Gewichtsveränderung durch Feuchtigkeitsaufnahme auf der Waage ist verhindert, obwohl das Innere des Wägeschweinchens durch die Kapillaren mit der Außenluft in Verbindung steht. Der Apparat darf nur mit einer Zange angegriffen werden. Die Probe selbst kommt nur für einen Moment mit der Luft in Berührung, wenn das Schiffchen in die Verbrennungsröhre eingeschoben wird. In Verbindung mit einem Kupferschiffchen bewährt sich diese Anordnung auch für die Stickstoffbestimmung nach DUMAS.

Substanzen, welche in der obigen Einteilung unter c fallen, dürfen nach erfolgtem Trocknen vor der Verbrennung auch nicht für einen Augenblick der Luft ausgesetzt werden. Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wird daher die folgende Arbeitsweise empfohlen: Zwei gewogene Proben der feuchten Substanz, eine von ungefähr 3 bis 4 mg, die andere von 15 bis 20 mg Gewicht, werden im Verbrennungsrohr selbst getrocknet; das Wasser wird in dem Wasserabsorptionsapparat (Anhydrone) aufgefangen und gewogen. Nach Austausch des

Absorptionsrohres wird nur die kleinere Probe, deren Trockengewicht aus der Wasserbestimmung berechnet werden kann, in der üblichen Weise verbrannt. Die Ungenauigkeiten einer gesondert durchgeführten Wasserbestimmung (Fehler durch die zahlreichen Wägungen) werden durch diese Methode auf ein Mindestmaß heruntergedrückt.

Die Mikrobestimmung des organischen Kohlenstoffes auf nassem Wege T. Z. BALL, H. C. HUFFMAN und E. F. DEGERING, Purdue University, Indiana. Es sollte eine Methode für die Bestimmung von C in 3 mg organischer Substanz ausgearbeitet werden, welche einfach, zeitersparend und allgemein anwendbar ist. In einem vorläufigen Bericht werden die ersten Schritte zur Lösung dieses Problems beschrieben. Ein von CLARKE und HERMANCE[3] entwickelter Apparat nach dem Dilatometerprinzip wird abgeändert. Die durch eine Reihe verschiedener Oxydationsmischungen entstandenen Volumina von CO_2 werden durch die Stellung eines Hg-Tröpfchens in der horizontalen, kalibrierten Kapillare gemessen. Bis jetzt werden wenig zufriedenstellende Ergebnisse erhalten, besonders N-enthaltende Verbindungen bereiten Schwierigkeiten.

Eine volumetrische trockene Verbrennungsmethode. R. B. SCHMITT, Loyola College, Baltimore, Md., und J. B. NIEDERL, Washington Square College, New York University, N. Y. In einer vorläufigen Mitteilung wird über Versuche an einer Vereinfachung der Kohlenstoffbestimmung in organischen Substanzen berichtet. Die Arbeitsweise, deren Fehlergrenze an acht verschiedenen Verbindungen mit ca. $\pm 0{,}25\%$ bestimmt wird, beruht auf der üblichen Zersetzung der organischen Substanz nach NIEDERL-ROTH mit dem Unterschiede einer langsameren Verbrennungsgeschwindigkeit (3 ml. Sauerstoff pro Minute). Die Reaktionsgase werden in einem ungewogenen, mit Anhydrone gefüllten Absorptionsapparat vom Wasser befreit und in ein Titriergefäß geleitet, das einen Gummistopfen mit vier Öffnungen besitzt. Die Öffnungen dienen 1. für die Gaseinführungsrohre, welche mit einer Spirale versehen sind, um die Gasblasen in innige Berührung mit der Absorptionsflussigkeit zu bringen, 2. und 3. für die zwei Maßflüssigkeiten (N/10 $Ba(OH)_2$ und N/20 HCl), deren Faktoren auf 0,001 genau bestimmt werden sollen, und 4. für die Sauerstoffableitungsröhre, welche mit einem Ascariteapparat verschlossen ist. Die maßanalytische Bestimmung wird nach ZACHERL und KRAINICK im geschlossenen System vorgenommen. Der Vorteil der Methode liegt in der Unabhängigkeit von klimatischen Bedingungen, während die Bestimmung des Kohlenstoffes allein einen gewissen Nachteil vorstellt.

Verbesserungen in der Mikrobestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. M. S. SHERMAN und R. T. MILNER, U. S. Department of Agriculture, Bureau of Chemistry and Soils, Washington, D. C. Die Erfahrungen, welche an vielen Hunderten von Verbindungen sehr verschiedenartiger Konstitution gesammelt wurden, lassen sich in den folgenden Regeln zusammenfassen: 1. Die Gummiverbindungen der Absorptionsapparate sollen zwischen den Bestimmungen über Ascarite aufbewahrt werden (Schutz vor atmosphärischem CO_2). 2. In den Ver-

[3] Mikrochemie **21**, 139 (1936).

brennungen müssen die Proben nach ähnlichen C- und H-Werten gruppiert werden und ergeben dann Abweichungen, welche geringer als ± 0,2% sind. 3. Als erste Bestimmung wird an jedem Tage eine ungewogene Probe verbrannt, wodurch das häufig schwankende Resultat der ersten Verbrennung eliminiert und Zeit erspart wird. 4. Für neu gefüllte Verbrennungsröhren hat sich das aufeinanderfolgende Verbrennen von je einer ungewogenen charakteristischen Verbindung bewährt, z. B. C-H, C-H-N, C-H-S, C-H-Halogen. Es ist besonders wichtig, daß vor der Analyse einer N-hältigen Verbindung das PbO_2 der Füllung schon in Berührung mit höheren Stickstoffoxyden war.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei Anwesenheit von Stickstoff. A. H. CORWIN, John Hopkins University, Baltimore, Md. Für die Bestimmung der C- und H-Werte in hochmolekularen Verbindungen genügen dem Vortragenden die beschriebenen Mikromethoden nicht mehr, da er eine absolute Sicherheit und eine Genauigkeit von ± 0,1% in jeder Bestimmung fordert. (Dies sollte nicht als eine Kritik der bisher üblichen Mikromethoden betrachtet werden, da derartige Einschränkungen in der allgemeinen mikrochemischen Praxis unnötig sind und bei der Schaffung und Ausbildung der Mikroelementaranalyse bisher nur hinderlich gewesen wären. — Anm. d. Ref.) Es wird gezeigt, daß die Hauptschwierigkeit in der Bildung unkontrollierbarer Mischungen von NO, NO_2, N_2O_4 und N_2 liegt; die Zusammensetzung der Verbrennungsgase stickstoffhältiger organischer Substanzen hängt wesentlich von der Verbrennungstemperatur ab. Die experimentelle Überprüfung bisher benutzter Absorptionsmittel für Stickstoffoxyde zeigt, daß metallisches Kupfer und PbO_2, mit gewissen Einschränkungen, noch am besten geeignet sind. Es wäre sehr wünschenswert, wenn das gebildete NO berechnet werden könnte, da keines der Absorptionsmittel dieses Gas vollständig aus den Verbrennungsgasen entfernt. Die bekannten Nachteile des nunmehr allgemein benutzten PbO_2 werden besonders hervorgehoben. In „Hopcalite", einem industriell verwendeten Katalysator, wird schließlich ein Material gefunden, welches den Anforderungen entspricht, d. h. das bei absoluter Trockenheit NO_2 und NO absorbiert. Nachteilig ist die gleichzeitige Adsorption von CO_2, das aber durch Überleiten von Luft während der 15 Minuten langen Ausspülperiode wieder abgegeben wird. Immerhin muß ein konstanter Korrektionsfaktor für die Kohlenstoffzahlen eingeführt werden. Der körnige Hopcalite (0,2 g) kommt in einer Verbrennungsröhre aus Quarz, die an Stelle des üblichen Gummistopfens mit einem eingeschliffenen Stopfen aus metallischem Kupfer versehen ist, zur Verwendung. Mit der beschriebenen Arbeitsweise sollen bessere Resultate als mit den bekannten Mikromethoden und den meisten Makromethoden, mit Ausnahme der Verbrennung mit Kupferdrahtnetz im geschlossenen Rohr, erzielt werden.

Bemerkung zur Semimikromethode für die Bestimmung von Acetylgruppen. E. P. CLARK, U. S. Department of Agriculture, Bureau of Entomology and Plant Quarantine. Verbesserungen der schon früher beschriebenen Methode[4]

[4] Mikrochemie **21**, 145 (1936).

werden in der Destillation der freien Essigsäure gefunden. Die Erhitzung wird so geleitet, daß die Reaktionsmischung bis auf 15 ml. konzentriert wird, während ein Destillat von 50 ml. gesammelt wird, das unter diesen Bedingungen die ganze Essigsäure enthält. Für die Reagentien muß ein Leerversuch angestellt werden, während der bisher notwendige empirische Faktor wegfällt.

Mikrobestimmung von Molekulargewichten mittels der Dampfdichte. W. SASCHEK, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, N. Y., und F. SCHNEIDER, Trinity College, Hartford, Conn. In einem vorläufigen Bericht wird eine Methode für die Bestimmung des Molekulargewichtes von niedrig siedenden Flüssigkeiten (Siedepunkt unter 100° C) geschildert, die rasch ausführbar ist, keine Korrektionsfaktoren benötigt und Ergebnisse mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ liefert. Der Druck des zu konstantem Volumen gebrachten Dampfes wird mittels eines Hg-Niveaus bei konstanter Temperatur gemessen. Die letztere wird durch eine konstant siedende Flüssigkeit erzeugt, welche einen um 20° C höheren Siedepunkt als die zu bestimmende Flüssigkeit besitzen soll; das konstante Volumen wird in einer Kapillarröhre, welche von den Dämpfen der Siedeflüssigkeit umgeben ist, eingestellt. Die Proben werden in Kapillaren abgewogen und in das Verdampfungsgefäß eingeführt; als Abschlußflüssigkeit dient Hg. Die Resultate sind immer etwas höher, wahrscheinlich bedingt durch eine geringe Miterhitzung des Hg. Eine Bestimmung kann in zehn Minuten zu Ende geführt werden und die notwendige Apparatur ist außerordentlich einfach.

Erfahrungen mit mikrochemischen Bestimmungen. C. TIEDCKE, Carl Tiedcke Laboratory of Microchemistry, New York. Neben schon veröffentlichten Erfahrungen[5] wird eine Methode für die Verbrennung von explosiven Substanzen mit zwei Brennern geschildert. In der N-DUMAS-Bestimmung kann die Gasgeschwindigkeit ohne Gefahr bis auf 1 Blase per Sekunde erhöht werden, die Herstellung der reduzierten Cu-Schichte erfolgt am leichtesten durch Erhitzen eines Kupferdrahtnetzes und Einfallenlassen desselben in Methylalkohol, zur Herstellung der 50%-KOH wird Tierkohle empfohlen. Die CARIUS-Methode für Halogen- und Schwefelbestimmungen gibt gute Resultate, auch wenn nur geringe Mengen der genannten Elemente vorhanden sind. Größere Bombenröhren, welche durch Erhitzen von 1 ml. H_2SO_4 bei 300° C vorbehandelt sind und durch eine zweite Kapillare eine spezielle Methode des Schließens und Öffnens erlauben, haben sich besonders bewährt.

Die Anwendung der Mikrochemie auf Probleme des chemischen Laboratoriums der American Medical Association. J. B. PETERSON und E. W. SCHOEFFEL, American Medical Association, Chemical Laboratory, Chicago, Ill. Die Notwendigkeit mikrochemischer Methoden ist gegeben, wenn 2 mg einer vollkommen unbekannten Substanz, womöglich in großer Verdünnung, zur Analyse eingesendet werden. Ende 1935 ist daher an das chemische Laboratorium die mikrochemische Abteilung angeschlossen worden, deren Aufbau in einem ausgezeich-

[5] Mikrochemie **16**, 171 (1935); **18**, 223 (1935).

neten und teilweise färbigen Film vorgeführt wird. Das Laboratorium ist mit einer Anlage zur Erhaltung konstanter Temperatur (22° C) und Feuchtigkeit (55%), sowie Luftfilterung (13 m³ pro Minute) versehen, wodurch ideale Arbeitsbedingungen geschaffen werden. Neben den verschiedenen mikrochemischen Apparaten werden einige spezielle Methoden im Filme gezeigt, wie z. B. das Arbeiten mit dem KOFLER'schen Schmelzpunktsapparat (schöne Aufnahmen im polarisierten Lichte), Fluoreszenzanalyse unter Verwendung der Steighöhenmethode in Papierstreifen und Tüpfelmethode, die chromatographische Adsorptionsanalyse nach TSWETT, und andere. Alle diese Methoden bewähren sich in der Kontrolle von pharmazeutischen Produkten und Patentmedizinen.

Einige Neuerungen auf dem Gebiete der Mikrogasanalyse. F. E. BLACET, University of California at Los Angeles. Der Vortragende, der sich mit seinen Mitarbeitern seit längerer Zeit dem Gebiete der Mikrogasanalyse gewidmet hat, berichtet zuerst über schon publizierte Verfahren[6] und im Anschlusse daran über einige kürzlich ausgearbeitete Neuerungen und Verbesserungen in der Methodik. An Hand zahlreicher Lichtbilder werden die technischen Einzelheiten der Konstruktion der wichtigsten Apparate geschildert. Für die Anwendung der Mikrogasanalyse in verschiedenen Gebieten, wie z. B. in Photochemie, Glasanalyse usw., werden Beispiele mit zahlreichen Analysendaten gebracht.

Die Mikromethoden der organischen qualitativen Analyse. D. G. FOULKE, Rutgers University, New Brunswick, N. J. und F. SCHNEIDER, Trinity College, Hartford, Conn. Es wird von einem Vergleich in der Größe der Apparate für Makro- und Mikrodestillationen ausgegangen und betont, wie ökonomisch die Anwendung von mikroanalytischen Methoden in der qualitativen organischen Analyse, ein bisher ziemlich vernachlässigtes Gebiet, sein kann, besonders in bezug auf Zeit-, Platz-, Energie- und Material-Ersparnis. Die meisten Reaktionen und Arbeitsweisen sind von der anorganischen Mikroanalyse her bekannt. In diesem Übersichtsreferat ist kein neues Analysenschema angestrebt worden; von den bekannten Makrosystemen wird dasjenige von KAMM gewählt, da es scheinbar die weiteste Verbreitung gefunden hat. Die einzelnen Schritte werden systematisch mit mikrochemischen Arbeitsweisen durchgeprüft. Als erstes wird eine mikroskopische Untersuchung und eventuell die Abtrennung von Unreinheiten vorgenommen, um möglichst reine und einheitliche Substanzen zu erhalten. Die Reinigungsverfahren bestehen in den bekannten Mikrodestillationen, Sublimationen, Umkristallisierungen, Extraktionen, Verseifungen, Veresterungen, Sulfonierungen usw. Der Nachweis der organischen Natur der Substanz erfolgt durch Beobachtung der Erscheinungen beim Erhitzen auf einem flachen Mikroplatinspatel, Schmelzpunkte werden in der üblichen Weise bestimmt, n^D mit dem ABBE-Refraktometer oder nach dem Einbettungsverfahren usw. In der Elementaranalyse hat sich, besonders für Stickstoff, die Erhitzung mit Magnesiumpulver bewährt. Unter Verwendung eines Kunstgriffes (Verdampfen von Äther zur Verdrängung der Luft in der Kapillare) ist dieses Verfahren dem der Natriumschmelze vorzuziehen, da es einfacher ist und zufriedenstellende Resul-

[6] Ind. Eng. Chem. An. Ed., **3**, 266 (1931); **5**, 272 (1933); **6**, 334 (1934).

tate liefert. KAMM's System ist bekanntlich auf die Bestimmung der Löslichkeit aufgebaut; die Mikrobestimmungen werden mit der Hilfe der EMICH'schen Schlierenmethode, für welche an Hand von drei charakteristischen Vertretern die Erscheinungen erklärt werden, oder unter Benutzung sehr feiner Kapillaren durchgeführt. Die für diese Bestimmungen notwendigen Wägungen werden auf einer nach EMICH vereinfachten SALVIONI-Waage oder Torsionswaage vorgenommen.

Eine direkte maßanalytische Methode für die acidimetrische Bestimmung des Calciums. A. E. SOBEL und S. SKLERSKI, The Jewish Hospital of Brooklyn, N. Y. Das als Oxalat gefällte Calcium wird durch Erhitzen bei 475 bis 525° C in das Karbonat übergeführt und das letztere in einer heißen 10%igen Borsäurelösung aufgelöst. Nach dem Verdünnen wird direkt mit n/100 HCl bis zu dem p_H einer reinen Borsäurelösung von ähnlicher Stärke titriert, wodurch die äquivalente Menge an Calcium gefunden wird. Der Vorteil der Methode liegt in der Vermeidung von Lauge als Maßflüssigkeit durch ausschließliche Anwendung der n/100 Säure, die beständiger als Alkali derselben Normalität ist.

Die mikrochemische Analyse gefärbter Teilchen und kristallinischer Ausblühungen an Seife. H. K. ALBER und C. J. RODDEN, Washington Square College, New York University, N. Y. Die Anwendung mikrochemischer Methoden auf industrielle Probleme wird an Hand der Analyse heterogener Teilchen in Seifenstücken geschildert. Die klassischen Methoden der Mikroanalyse sind in den meisten Fällen zweckmäßig, müssen aber manchmal vereinfacht oder geändert werden, um der speziellen Fragestellung Genüge zu leisten. In dem ersten Beispiel werden ungefähr 20 gefärbte Teilchen (Gesamtgewicht ca. 70 μg) mit dem mikrochemischen Manipulator aus einem Seifenstück isoliert; beim Veraschen erhält man ca. 40 μg anorganischer Substanz. Die organische Elementaranalyse an den ursprünglichen Teilchen läßt Seife als einen Bestandteil erkennen. Die anorganische Analyse muß nach einem Verfahren vorgenommen werden, das die Schätzung der Bestandteile mit ungefähr 5% Genauigkeit erlaubt; hierzu scheint nur die Arbeitsweise von BENEDETTI-PICHLER und SPIKES, die von 1 mg ausgehen und in Spitzröhrchen den Vergleich der Fällungen mit bekannten Mengen vornehmen, im Prinzipe anwendbar zu sein. Einige Verbesserungen sind in der organischen Analyse erprobt worden, und zwar die halbquantitative Schätzung der Elemente (P, S, C, H) in Kapillarröhrchen; ebenso auch in der obgenannten Arbeitsweise durch Ausführung der Schätzungen in 0,5 mm weiten Kapillaren anstelle der Spitzröhrchen, da die zur Verfügung stehenden Mengen weit geringer sind als die der Originalmethode. Für die Erkennung der An- oder Abwesenheit der verschiedenen analytischen Gruppen hat sich das EMICH'sche Verfahren der Fadenreaktionen besonders bewährt. Die Ergebnisse der Analyse werden durch Versuche an einer bekannten Mischung bestätigt und erlauben, die Ursache der Verunreinigungen aufzufinden.

In dem zweiten Beispiel wird gezeigt, wie durch sorgfältiges Arbeiten an einer 1,3 mg Probe mit den klassischen Methoden acht Bestimmungen durchgeführt werden können. Kristalline Ausblühungen an Seifenstücken machten den Verkauf derselben unmöglich. In mühsamer Arbeit wird die obgenannte

Menge von Kristallen in möglichst reiner Form mechanisch unter dem Mikroskop von der Seife abgetrennt. Ein spezielles Filtrierboot mit Platinfilterschichte erlaubt die Ausführung verschiedener Operationen, wie z. B. Extraktion, Trocknen, Verbrennung, Rückstandsbestimmung, in ein und demselben Gefäße, was in dem vorliegenden Falle besonders wichtig ist. Die folgenden Bestimmungen werden beschrieben: Flüchtige Substanz bei 105° (H_2O), wasserlöslicher Anteil, wasserunlöslicher Anteil, C- und H-Bestimmung, Chlorid, Sulfat, Natrium und schließlich eine qualitative Analyse des wasserunlöslichen Anteiles, welche Zinnseife anzeigt. Die Kristalle sind nach den Ergebnissen der Analyse hauptsächlich entwässertes Na_2SO_4, dessen Kristallisation wahrscheinlich durch kleine Mengen von Zinnseife angeregt wird.

Eine photometrische Dithizonmethode und ihre Anwendung für die Bestimmung von Blei in verschiedenem biologischen Material. D. M. HUBBARD, Kettering Laboratory of Applied Physiology, University of Cincinnati, Ohio. Es wird ein Glaskeilphotospektrometer nach bekannten Vorbildern im Laboratorium selbst gebaut; Einzelheiten für den Aufbau entziehen sich der Wiedergabe in diesem Referate. Die sehr kleinen Bleimengen, die im biologischen Material vorhanden sind, werden in drei verschiedenen Extraktionsstufen quantitativ entzogen, zuerst mit Hilfe von KCN (wobei Sn^{IV}, Cu und Zn) und Zitronensäure (wobei Ca und Fe als Komplexe maskiert werden). Die zweite Extraktionsstufe entfernt Bi und die dritte dient für die Entwicklung der Pb-Dithizonfärbung, welche die Menge Pb bestimmen läßt. In der Bestimmung werden 1 bis 100 μg Pb mit ungefähr 1—2% Fehler geschätzt und eine gute Übereinstimmung wird erhalten. Ein Leerversuch mit den verwendeten Reagenzien ist notwendig; das Laboratorium soll mit einer Filtrieranlage für Luft zur Vermeidung von Staub versehen sein.

Ein Vergleich der spektrographischen, Dithizon- und s-Diphenylcarbazidverfahren für die Bestimmung von Blei in biologischem Material. J. CHOLAK, D. M. HUBBARD, R. R. MCNARY und R. V. STORY, Kettering Laboratory of Applied Physiology, University of Cincinnati, Ohio. Die drei genannten Methoden werden an bekannten Mischungen und Probelösungen und an klinischem Material überprüft. Harn, Stuhl, menschliches Gewebe, Nahrungsmittel werden feucht oder trocken verascht. Für die drei Verfahren werden die relative und absolute Genauigkeit, der mittlere Fehler usw. berechnet und miteinander verglichen. Die Schlußfolgerungen aus diesen Vergleichen können in die drei Feststellungen zusammengefaßt werden: 1. Wenn die zur Verfügung stehende Probe mehr als 1 μg Pb enthält, kann man sowohl von der spektrographischen als auch von der Dithizonmethode gleich gute Ergebnisse erwarten. 2. Wenn die Pb-Menge unter 1 μg heruntergeht, ist die spektrographische Methode vorzuziehen. 3. Die chemische Trennungsmethode (Farbentwicklung mit s-Diphenylcarbazid) wird in allen jenen Fällen zweckentsprechend sein, wo ein Verlust von 0,07 mg keinen wesentlichen Einfluß auf die gezogenen Schlußfolgerungen hat.

Ein mikroskopischer Vergleich der Reaktionsprodukte, welche durch Zusammenbringen von komplexen Kobaltamminen mit verschiedenen Anionen entstehen.

W. A. Hynes und L. K. Yanowski, Fordham University, New York. Ausgehend von dem Bestreben, eine sichere qualitative Reaktion für Weinsäure in Gegenwart anderer organischer Anionen zu entwickeln, wird in Hexaamminokobaltichlorid (Luteo-x-chlorid) ein gutes Reagens für verschiedene Anionen gefunden und dasselbe mit Flavo-x-Nitrat und Croceo-x-Chlorid verglichen. Alle Reaktionen werden auf dem Objektträger im Tropfen eingeleitet und die Kristallbildungen mikroskopisch verfolgt. Die Ergebnisse der noch nicht abgeschlossenen Versuche werden in zahlreichen Lichtbildern gezeigt. Fast alle üblichen Anionen werden allein oder in Gegenwart von anderen mit Hilfe der drei genannten Reagenzien untersucht, wobei kein wesentlicher Einfluß anderer Anionen oder der Kationen bemerkbar ist.

*

An diesen Vortrag schloß sich die schon erwähnte Aussprache über mikrochemische Arbeitsmethoden an, in welcher unter anderen die folgenden Punkte zur allgemeinen Diskussion gelangten: Verwendung von Kohlensäureschnee (*dry ice*) für N-Dumas-Bestimmung, Reinheit des im Handel erhältlichen Produktes; verschiedene Formen der Absorptionsapparate für die C- und H-Bestimmung, ihre Behandlung (Abwischen, Wägen) und zweckmäßige Maße; Vergleich verschiedener Absorptionsmittel für die vorgenannte Bestimmung; Erfahrungen mit der Acetylbestimmung; Erfahrungen mit der Halogen- und Schwefelbestimmung in der Elek'schen Parr-Bombe.

*

Eine Reihe von Berichten über mikrochemische Arbeitsweisen wurden in anderen Gruppensitzungen zur gleichen Zeit oder an anderen Tagen erstattet, von denen einige hier mit Titel angeführt seien:

Einführung zu dem Symposium über quantitative spektrographische Analyse. O. S. Duffendack.

Quantitative spektrographische Analyse von Flüssigkeiten und Pflanzengeweben. J. S. Foster.

Die chemische und metallurgische Anwendung der spektrochemischen Analyse. J. S. Owens.

Die spektrographische Analyse des Zinns. B. F. Scribner.

Die quantitative spektrochemische Analyse alkalischer Flüssigkeiten für die Suche nach Spuren von Verunreinigungen. O. S. Duffendack und R. A. Wolfe.

Einführung zu dem Symposium über die Anwendung des Polarisationsmikroskopes. C. W. Mason.

Die Grenzen in der Bestimmung optischer Eigenschaften mit dem Polarisationsmikroskop. C. P. Saylor.

Das Polarisationsmiskrop in der angewandten physikalischen Chemie. E. P. Partridge.

Eine Übersicht über die Anwendung des polarisierten Lichtes in der Untersuchung von Fasern. E. A. Georgi.

Das Polarisationsmikroskop für opake Materialien. R. W. DAYTON.

Beobachtungen mit der SPIERER-Linse. L. H. SMITH und F. F. MOREHEAD.

Ultraviolettmikroskopie von Hevea Gummi Latex. F. F. LUCAS.

Ein Präzisions-Spektrophotometer. H. E. BENT.

Eine Mikrocholesterinbestimmung für freies und gebundenes Cholesterin im Gewebe. S. STURGES und A. KNUDSON.

Die Verwendung von o-Phenanthrolin für die Bestimmung von Eisen in biologischen Produkten. F. C. HUMMEL und H. H. WILLARD.

Ein Apparat für Mikrofraktionierungen. L. C. CRAIG. (Erschienen in Ind. Eng. Chem. An. Ed., **9**, 441 [1937].) H. K. ALBER, Philadelphia.

THE MICROCHEMICAL CLUB.

(Great Britain.)

A joint meeting of the Microchemical Club, the Leeds Area Section of the Institute of Chemistry and the Leeds University Chemical Society was held on Friday the 15th October 1937 in the Chemistry Lecture Theatre of the University of Leeds. The proceedings included a general discussion on the "Applications of Microchemistry".

Prof. H. V. A. BRISCOE in a brief introductory address adduced the work done by Prof. R. WHYTLAW-GRAY in collaboration with RAMSAY on radium emanation as one of the best examples of the elegance and utility of microchemical methods. They were no new thing; what was new was such a development and extension of micro-technique that any chemist who was prepared to spend a few hours in studying the matter might thereby save ever after a considerable proportion of the time and effort expended on many common chemical manipulations. In illustration of this point he described and illustrated with slides the apparatus and methods used in some common micro-manipulations.

The address was followed by an exhibition of films illustrating microchemical technique with explanatory comments by Dr. J. MATTHEWS. The following papers were then read:

Prof. F. C. TRYHORN "Micromethods in Forensic Chemistry".

Examples were cited of the value of micro-methods in the examination of the very small amounts of material which frequently figure as exhibits in police cases. The need for the development of new micro-methods for the examination of certain types of exhibit was indicated.

W. F. STEPHENSON "Applications of Microanalytical technique in the Paper and the Cement Industries".

A thorough investigation into the possibilities of applying micro-technique to routine analysis particularly gravimetric work in the Cement and Paper industries has demonstrated a saving of time and expense. For industrial work an air-damped micro-balance is advocated. In the Cement industries micro-

methods have proved successful in determining gravimetrically such substances as calcium, silica, iron, and magnesium and, in qualitative work, the utilisation of "spot tests" will be of great value. Similarly in the paper industry the use of micro-methods in determining nitrogen content of paper, in analysing water, coal, oil and samples of alum, and estimating lignin has ensured a marked reduction in the time expended in such operations without affecting the accuracy of the results. Besides applications to standard analytical operations micro-methods have succeeded where macro-methods cannot be employed; *e. g.* estimation of soluble alum in newsprint and free fatty acids in oil drops. Examination of specks in pulp and paper can also be made by qualitative micro-methods.

N. STRAFFORD. 'A Colorimetric method for the Determination of Minute Amounts of Tin in Organic Matter'.

The method is an adaptation to quantitative work of the phospho-molybdenum blue reaction. The organic matter (5 gms) is destroyed by wet oxidation by mixed nitric and sulphuric acids. The tin is precipitated as the sulphide from acid solution, copper and titanium (the only two metals which interfere) being held in solution by thiourea and tartaric acid respectively. The tin sulphide is decomposed with sulphuric acid and hydrogen peroxide, and then reduced to the stannous condition by aluminium foil and dilute hydrochloric acid. The reduction and subsequent formation of phospho-molybdenum blue takes place in an inert atmosphere (carbon dioxide). The blue colouring matter is extracted by amyl alcohol (in which it forms a relatively stable solution) and evaluated by means of the Lovibond tintometer, photo-electric absorptiometer, or step photometer.

Platinum, silver, mercury, lead, arsenic, bismuth zinc, cadmium, nickel, cobalt, iron aluminium and chromium do not interfere. The method will indicate the presence of 0.02 mgm. of tin (equivalent to 4 parts per million using 5 gm. sample). For tin contents of 10 parts per million and upwards, the accuracy is of the order of 10%.

E. COAKILL. 'The Application of Micro-methods to General Industrial Analysis'.

The paper deals with the estimation of carbon and hydrogen in fuels and also their proximate analysis, results by micro and macro methods being quoted for comparison.

Brief details of a scheme for the estimation of impurities in Pig Lead are given, also a proposed process for the examination of deposits from locomotives, consisting essentially of oil, water, solids coal and abraded metal. Reference is made to a micro-viscosimeter and several instances of the application of "spot tests" to commercial problems are mentioned.

D. T. GIBSON. "Description of LINDNER's Apparatus". Professor JOSEF LINDNER of Innsbruck has developed PREGL's microcombustion method for C—H so that the resulting CO_2 and H_2O are determined by titration instead of by weighing. The method has the advantages of eliminating all the difficulties associated with the film of moisture on the absorption tubes, variation

of zero of balance during estimation and (since all connections are ground joints) the vagaries of rubber connections.

The Tube filling is similar to PREGL except that metallic copper replaces lead peroxide. The combustion is carried out with a limited supply of air/oxygen and the sweeping out with nitrogen. The copper thus remains in metallic state for a prolonged period.

The striking novelty of the process is the introduction of an easily hydrolysed, but non-volatile substance, naphthyl oxychlorphosphin by means of which H_2O is quantitatively converted to HCl, which is swept on and trapped in a second receiver and so titrated.

$$C_{10}H_7PO \cdot Cl_2 + H_2O \rightarrow C_{10}H_7PO_2 + 2\,HCl$$

Even more surprising — but perfectly definite — is the fact that ½ cc water suffices to trap the HCl and yet permits *all* the CO_2 to pass on. The CO_2 is trapped in approximately twice the required volume of ice-cold baryta, and the excess determined by back titration.

The estimation requires from 1½ to 2 hours, 2—4 mg., substance and yields results as good for carbon and definitely better for hydrogen than the usual methods. The process is described in detail in *Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes*, LINDER, Verlag Chemie, Berlin 1935, and in *Zeitschrift analyt. Chem.* **66**, 305 (1925).

The essential glassware can be purchased for about £ 5.

On Saturday Oct. 16th, an ordinary meeting of the Club was held when the formation of a Northern group of the Club was discussed. M. CORNER demonstrated a small bomb of illomite capable of use in the estimation of sulphur, halogen, and phosphorus on 5 mg. samples of organic compounds.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. O. KERMAUNER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse.* 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS und Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl.* Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für biochemische Technologie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz.

Prof. Dr. F. FUHRMANN im Verein mit Prof. Dr. G. GORBACH und Dozenten Dr. J. DONAU: *1. Kurs über quantitative anorganisch-mikrochemische Analyse; 2. Kurse über die wichtigsten biochemischen Mikromethoden.*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Prof. Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Privatdozent Dr. L. FUCHS und Privatdozent Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien. XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

BERLIN:

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Dozent Dr. E. SCHRÖER: *Mikromethoden der Chemie*, 1st. — *Übungen dazu*, 5st.

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

ITALIEN:

BOLOGNA:

Istituto di Chimica Generale della R. Università. Vorstand: Prof. Dr. M. BETTI.

Privatdozent Dr. P. PRATESI: *Quantitative organische Mikroanalyse nach Pregl. — Untersuchungen auf dem Gebiete der Makro- und Mikrokolorimetrie.* (Der auch praktische Unterrichtsmöglichkeit bietende Kurs wird als einmonatiger Ferialkurs in den Osterferien oder vom 15. September bis 15. Oktober abgehalten.)

POLEN:

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁC: *Vorlesungen über*

die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.

PRAHA (PRAG):

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Deutschen Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. R. NOVÁČEK: *Mikrochemische Methoden in Mineralogie.* Außerdem stetige Möglichkeit für spezielle Arbeiten in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Mikrochemie.

Institut für medizinische Chemie der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. A. F. RICHTER: *Mikroanalyse (Asche)*, 1st. Vorlesung.

Institut für analytische Chemie der Karls-Universität, Praha II, Preslova 1.
Privatdozent Dr. R. UZEL: *Mikrochemische Analyse.* 1. Sem.: *Qualitative Analyse*, 2st. — 2. Sem.: *Quantitative Analyse*, 2st.

NEUSEELAND:

DUNEDIN:

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*
E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

LIST OF COURSES IN MICROCHEMISTRY AND CHEMICAL MICROSCOPY GIVEN IN THE UNITED STATES OF AMERICA.

The list has been supplied through the courtesy of the **Microchemical Section** of the **American Chemical Society.** The following universities and colleges have submitted information concerning these courses:

NORTH ATLANTIC:

CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS.

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (semi-micro), ROBERT T. ARMSTRONG 4 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

ITHACA, NEW YORK.

Cornell University, Department of Chemistry.

Introductory Chemical Microscopy, C. W. MASON, 6 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Special Methods in Chemical Microscopy, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Microscopic Qualitative Analysis (Inorganic), C. W. MASON, 5 to 8 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Microscopic Methods in Organic Chemistry, C. W. MASON, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

Quantitative Microanalysis (organic and inorganic), M. L. NICHOLS, graduate, undergraduate, extension in Summer.

KINGSTON, RHODE ISLAND.

Rhode Island State College, Department of Agricultural and Biological Chemistry.

Plant Microchemistry, BASIL E. GILBERT, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

NEW BRUNSWICK, NEW JERSEY.

Rutgers University, Department of Ceramics:

Microscopic Methods (micrometric measurements, petrographic measurements microchemical methods), GEORGE S. FAUST, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension.

Department of Chemistry:

Quantitative Inorganic Microanalysis, WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

Ultimate Organic Microanalysis (quantitative), WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

NEW HAVEN, CONNECTICUT

Yale University, Department of Geology.

Optical Properties of Crystals (chemical microscopy of organic and inorganic substances), WM. HORD, 6 hours, 2 terms, graduates in chemistry.

NEW YORK, N. Y.

Brooklyn Polytechnic Institute, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Elementary Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 2 terms, evenings only, graduate and extension.

Semi-Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), P. E. SPOERRI, 5 to 14 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, undergraduate.

Micro Organic Chemistry (emphasis on synthesis), P. E. SPOERRI, 3 hours, 1 term, graduate.

College of the City of New York, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), J. A. KUCK, 6 hours, 1 term, daytime, undergraduate, extension in Summer.

Columbia University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), A. S. KNOLL, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate.

Fordham University, Department of Chemistry.

Inorganic Qualitative Microanalysis, W. A. HYNES, 4 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Analysis (micro), F. W. POWER, 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

New York University, Washington Square College, Department of Chemistry.

Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis, A. A. BENEDETTI-PICHLER, 6 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1925), J. B. NIEDERL, 8 to 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

Summer Courses in Inorganic and Organic Microanalysis, extension.

ORONO, MAINE.

University of Maine, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Chemical Microscopy (inorganic qualitative microanalysis), CARL OTTO, 6 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate and undergraduate.

Micro-Qualitative Analysis (semi-micro) CARL OTTO, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate.

TROY, NEW YORK.

Rensselaer Polytechnic Institute, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1926), J. B. CLOKE and W. H. RAUSCHER, 9 to 12 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

WAYNESBURG, PENNSYLVANIA.

Waynesburg College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (inorganic qual. analysis), HAROLD F. SCHAEFFER. 3 hours a week.

WELLESLEY, MASSACHUSETTS.

Wellesley College, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis including Microanalysis, HELEN S. FRENCH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

SOUTH ATLANTIC:

BALTIMORE, MARYLAND.

Loyola College, Department of Chemistry.

Micro Analysis (chemical microscopy, qualitative inorganic, quantitative organic microanalysis), RICHARD B. SCHMITT, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate, extension.

UNIVERSITY, MISSISSIPPI.

University of Mississippi, Department of Chemistry.

Semi-Micro Qualitative Analysis (with the use of spot tests), CHARLES NEVIN JONES, 4 hours, 2 terms, undergraduate.

WASHINGTON, D. C.

George Washington University, Department of Chemistry.

Qualitative Inorganic Microanalysis, W. C. KNOWLES JR., 7 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

NORTH CENTRAL:

AMES, IOWA.

Iowa State College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Quantitative Organic Microanalysis, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate.

APPLETON, WISCONSIN.

Institute of Paper Chemistry, Fiber Microscopy Group.

Fiber Microscopy, JOHN H. GRAFF, block course, 3.5 weeks full time, graduate and extension.

COLUMBUS, OHIO.

Ohio State University, Department of Chemistry.

Minor Problems in Chemistry (selections from qualitative and quantitative microanalysis, and from spot tests), W. MACNEVIN, graduates and undergraduates.

DETROIT, MICHIGAN.

Wayne University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis, H. B. CUTTER, 10 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

HIRAM, OHIO.

Hiram College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, ROBERT K. FOX, hours arranged, 1 term, undergraduate.

W. LAFAYETTE, INDIANA.

Purdue University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, ED. F. DEGERING, 3 to 9 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, graduate, undergraduate and extension.

Semi-Micro Inorganic Qualitative Analysis (use of spot tests), A. R. MIDDLETON and D. W. PEARCE, 5 to 10 hours, 1 term, daytime only, undergraduate.

Quantitative Micro-Organic Analysis, ED. F. DEGERING, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate.

MINNEAPOLIS, MINNESOTA.

University of Minnesota, Department of Chemistry.

Use of the Polarizing Microscope, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduates, undergraduates and extension.

Application of the Microscope in Technical Analysis, E. B. SANDELL, 4 to 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Qualitative Inorganic Microanalysis, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term,

graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Inorganic Microanalysis, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term. graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Semi-Microanalysis, W. M. LAUER, 10 hours, one fourth term, graduate and undergraduate.

(All courses given in the daytime only.)

PACIFIC COAST:

BERKELEY, CALIFORNIA.

University of California, Division of Biochemistry, Medical School.

Microchemical Analysis (chemical microscopy, quantitative inorganic and organic microanalysis), PAUL L. KIRK, 10 to 16 hours, 1 term, daytime, graduates and undergraduates.

CORVALLIS, OREGON.

Oregon State Agricultural College, Department of Geology.

Methods for Determination of Materials (inorganic qualitative microanalysis), W. D. WILKINSON, 8 hours, 1 term, undergraduates and graduates in geology.

FOREST GROVE, OREGON.

Pacific University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (includes inorganic qualitative microanalysis), FRANCIS T. JONES, 4 to 7 hours, 1 or 2 terms, daytime and evenings, undergraduate and extension.

SEATTLE, WASHINGTON.

University of Washington, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, REX J. ROBINSON, 5 to 10 hours, 2 terms, graduate and extension.

Micro Quantitative Analysis (organic), REX J. ROBINSON, 9 to 12 hours, 1 term, graduate and extension.

It is understood that courses on chemical microscopy or microanalysis are given in the following institutions, but no official information has been received:

Alabama Polytechnic Institute
Carnegie Institute of Technology
Columbia University, College of Physicians and Surgeons
Duke University
Pennsylvania State College
University of Buffalo
University of Chicago
University of Illinois

University of Maryland
University of Pittsburgh
University of Virginia
University of Wisconsin

Directors of courses which are not listed, are requested to communicate with Dr. FRANK SCHNEIDER, Department of Chemistry, Rutgers University, New Brunswick, N. J., or with the *English Editor* of this journal.

B.-PICHLER.

Sofern analoge Unterrichtsmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

Bücherschau.

Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Von Dr. phil. habil. Günther Briegleb. Mit 36 Abb. und 28 Tabellen. 308 S. (= Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge, Heft 37.) Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart. 1937. Preis geh. RM 22,—, geb. RM 23,80.

Über die Anwendung der Erkenntnisse der modernen Physik auf chemische Fragen gibt es bereits eine reichliche Literatur. Da sich die Schwierigkeiten in der mathematischen Behandlung eines Systems wesentlich erhöhen, je mehr Atome vorkommen, so müssen Nährungsverfahren angewendet werden. Für den Autor einer zusammenfassenden Darstellung ergibt sich daraus die Aufgabe, die Tragweite der verschiedenen Methoden richtig zu beurteilen und dadurch zwar Überschätzungen zu vermeiden, aber auch die zweifellos wertvollen Ergebnisse zu kennzeichnen.

Der Verfasser war sich dieser Aufgabe vollkommen bewußt und erreichte ferner durch die Einschränkung seines Themas auf ein wichtiges Teilgebiet sowohl möglichste Vollständigkeit der Behandlung als auch Eigenart gegenüber anderen Werken. Es handelt sich um jene Kräfte, welche zwischen verschiedenen Molekülen wirken und um deren Abhängigkeit vom inneren Bau der Moleküle. Besonders zwei Leistungen der älteren Zeit erweckten das Interesse der Chemiker für die zwischenmolekularen Kräfte oder Nebenvalenzkräfte: Die Wernersche Theorie der Komplexverbindungen und die Zustandsgleichung für reale Gase nach Van der Waals.

Nachdem die Stellung dieser Kräfte im Rahmen einer allgemeinen Einteilung der chemischen Bindekräfte besprochen wurde, wird auf die physikalischen Vorstellungen über den Mechanismus ihres Zustandekommens eingegangen. Anschließend werden bestimmte Gruppen von Molekülverbindungen eingehend behandelt, unter anderem die Molekülverbindungen anorganischer Haloide und ferner derartige Verbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Schließlich wird die Bedeutung einer großen Anzahl physikalischer, besonders optischer Untersuchungsergebnisse für das Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkung diskutiert. Die Tabellen und Diagramme geben Einblick in den Grad der Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Das größte Augenmerk wird auf die räumliche Vorstellung gelegt. Hauptsächlich im Anhang finden sich einige mathematische Ausführungen, es sind jedoch größere mathematische Kenntnisse für das Verständnis des Werkes nicht nötig. Der Schlußabschnitt zeigt die sehr weitreichende praktische Bedeutung der besprochenen Fragen und wird das Interesse technischer Kreise erregen. So stellt das mit ausführlichen Literaturangaben versehene Werk einen verläßlichen Führer in ein, erst in jüngster Zeit ausgebildetes Gebiet der physikalischen Chemie dar.

W. Daller, Wien.

Inorganic Chemistry. A Survey of Modern Developments by Sir Gilbert T. Morgan, D. Sc., Sc. D., LL. D., F. R. S., F. J. C., A. R. C. Sc., Director of

Chemical Research, and FRANCIS HEREWARD BURSTALL, M. Sc., A. J. C. of The Chemical Research Laboratory Teddington, Middlesex. Department of Scientific and Industrial Research. X. 462 pp. 8°. Cambridge, W. Heffer & Sons, Ltd. 1936. Preis 15 shillings.

Das Buch bringt einen Überblick über die Errungenschaften der anorganischen Chemie, die in den letzten, ungefähr 12 bis 15 Jahren bekannt geworden sind. Zur anorganischen Chemie werden dabei auch die Grundlagen der Atomphysik gerechnet; das volle Verständnis für solche Probleme, wie z. B. das periodische System der Elemente oder die Valenz, kann ja auch heute ohne Atomphysik gar nicht erlangt werden. Selbstredend werden die Erscheinungen der Radioaktivität besprochen, und zwar sowohl der natürlichen wie auch der künstlichen, das letztere in erfreulich ausführlicher Weise.

Von dem rein chemischen Tatsachenmaterial sei besonders hervorgehoben: Ein ausführlicher Abschnitt über den schweren Wasserstoff und das schwere Wasser, ferner einige Kapitel über gewisse Probleme oder Gruppen von Verbindungen, die in der letzten Zeit Interesse erlangt haben: Metallkorrosion, Verbindungen der Metalle untereinander, Karbide, Karbonyl- und Nitrosylverbindungen und endlich als Schlußkapitel organische Verbindungen von Metallen und Metalloiden; denn die Verf. sind der Meinung, daß in solchen Verbindungen der „anorganische" Bestandteil viel mehr interessiert als der organische. Überall werden besonders die Koordinations- und Nebenvalenzverbindungen in den Vordergrund gerückt. Die Verf. haben ja selbst auf diesem Gebiete namhafte Beiträge geliefert.

Es kann natürlich auf einem so gewaltigen Wissensgebiete, wie es eben umrissen wurde, in einem Buche von mäßigem Umfang keine Vollständigkeit erreicht werden. Bei historischen Angaben ist aber eine Weglassung mancher Namen nicht am Platz. Es geht z. B. nicht an, die Entstehung der Lehre von den Isotopen zu schildern, ohne den Namen HÖNIGSCHMID zu erwähnen, oder die Atomtheorie des periodischen Systems zu erklären, ohne den Namen BOHR zu nennen.

Für die Struktur der Heteropolysäuren (S. 185) werden die röntgenographischen Untersuchungen von KEGGIN als besonders beweisend angesehen, obwohl ROSENHEIM dagegen eine Anzahl von schweren Bedenken erhoben hat. Bei den Verbindungen des vierwertigen Kobalts (S. 229) wäre außer den fragwürdigen Oxyden zu erwähnen gewesen, daß WERNER in mehrkernigen Komplexen zweifelsfrei vierwertiges Kobalt nachgewiesen hat.

Die eben vorgebrachten Einwände sind aber nur ganz nebensächlicher Natur und werden von den positiven Eigenschaften des Werkes weitaus überwogen. Das Buch kommt einem dringenden Bedürfnis vieler Fachgenossen entgegen: Einen Überblick zu geben über die neuesten Ergebnisse und aktuellsten Probleme der anorganischen Chemie einschließlich der Grenzgebiete. Besonders etwa die Abschnitte über den schweren Wasserstoff oder über die künstliche Radioaktivität geben eine ausgezeichnete Einführung und sind frei von allzu vielem theoretischen Beiwerk. Damit sind nur zwei Themen genannt, die heute im Vordergrund des Interesses stehen, aber auch alles andere ist durchaus auf der Höhe der Zeit. Das Buch kann jedem, der „nicht stehn bleiben" will, der

aber nicht die Zeit hat, sich durch die umfangreiche Originalliteratur durchzuarbeiten, sehr warm empfohlen werden. E. Neusser, Wien.

Organic Synthesis. An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals. L. F. Fieser, Editor-in-Chief. Vol. 17. 112 Seiten. 8°. New York: John Wiley & Sons, Inc. — London: Chapman & Hall, Limited, 1937. Preis 8 s. 6 d.

Der 17. Band dieses jährlich erscheinenden Werkes enthält die wie in den früheren Bänden überprüften Darstellungsweisen von 30 organischen Verbindungen, von denen viele bei Forschungsarbeiten häufig Verwendung finden, wie z. B. Aconitsäure, 1.2-Amino-naphthol, Bromal, p-Brom-benzaldehyd, 4-Brom-resorcin, 1.3-Butadien, Cellubiose, β-Naphthoesäure, β-Naphthochinon usw. Die Anordnung des Stoffes ist in diesem Bande ebenso vorbildlich wie in den früheren. Ein Inhaltsverzeichnis über die Bände 11—17 (Bände 1—10 sind zu einem Sammelband vereinigt worden) erleichtert die Benützung sehr.

G. Lock, Wien.

Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik. Von S. Flügge und A. Krebs. Mit 92 Abb. X, 236 S., 8°. (= Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. 38.) Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig. 1936. Preis geh. RM 16,—, geb. RM 17,—.

Es ist für den Nicht-Spezialfachmann schon längst unmöglich geworden, die Fortschritte der heutigen Atomphysik zu verfolgen; das Tatsachenmaterial ist zu sehr angewachsen, die Theorie ist zu abstrakt und schon rein mathematisch zu kompliziert geworden. Andererseits ist gerade die Atomphysik für alle Nachbargebiete, insbesondere für die Chemie, von allergrößtem Interesse. Es ist daher außerordentlich zu begrüßen, daß der Verlag Steinkopff in seinen „Forschungsberichten" auch einen Bericht über die neuesten Ergebnisse auf dem genannten Gebiet herausgebracht hat. Unter „neuesten" Ergebnissen ist dabei alles zu verstehen, was etwa seit dem Erscheinen der letzten Auflage des bekannten Standardwerks von Sommerfeld bekannt geworden ist.

Ein Theoretiker und ein Experimentalphysiker haben in fruchtbringender Zusammenarbeit einen Überblick über die Wellenmechanik gegeben. Die Ergebnisse experimenteller Forschung stehen im Vordergrunde, von der Theorie wurde nur rekapitulierend oder resultatweise so viel gebracht, als zum Verständnis notwendig ist. Und mehr kann man nicht verlangen und lag auch nicht in der Absicht der Verfasser; denn es wäre sonst nicht nur der Umfang des Buches über Gebühr angeschwollen, es war auch der Stoff gegen das in gleicher Sammlung erschienene Buch über Quantenmechanik (von Dänzer) abzugrenzen. Auf dieses Buch beziehen sich die Verfasser an vielen Stellen, wo ein näheres Eingehen auf die Theorie eine Wiederholung gewesen wäre. In allen Fällen sind die Originalarbeiten zitiert, aus denen man sich weitere Aufklärung holen kann. Andrerseits ist durch das Weglassen weitläufiger Rechnungen das Buch ungemein übersichtlich und, soweit es die Kompliziertheit des Stoffes zuläßt, nicht schwer lesbar geworden.

Einzelne Kapitel als besonders zeitgemäß hervorzuheben, hätte wenig Zweck, denn der Inhalt des ganzen Buches ist aktuell.

Alles in allem: Ein Buch, das sich viele Nicht-Spezialisten schon lange gewünscht haben werden. Und jeder wird wohl daraus die Überzeugung gewinnen, daß die „klassische" Atomtheorie von BOHR dem experimentellen Tatsachenmaterial heute längst nicht mehr genügt und daß die Wellenmechanik überall an deren Stelle treten muß. Wer darüber belehrt sein will, wieweit heute unsere Kenntnisse von den Atomen gediehen sind, der greife zu diesem Buch: Es kann ihm nicht leicht etwas Besseres empfohlen werden. E. NEUSSER, Wien.

Annual Review of Biochemistry, hg. von JAMES MURRAY LUCK, 708 S., 8°. Verlag: Annual Review of Biochemistry, Ltd., Stanford University P. O. California, U.S.A., Vol. VI, 1937, Preis geb. $ 5.—.

Der nunmehr vorliegende VI. Band dieser Reihe bringt wieder eine Fülle von Sammelreferaten (insgesamt 28) aus den verschiedensten Gebieten der Biochemie aus der Feder erster Fachleute der verschiedensten Länder, und zwar: Permeabilität (R. COLLANDER, Finnland) — Biologische Oxydationen und Reduktionen (F. LIPMANN, Dänemark) — Enzyme (K. LINDERSTRØM-LANG, Dänemark) — Die Anwendung der Mikrochemie auf die biochemische Analyse (P. L. KIRK, U.S.A.) — Die Chemie der Kohlehydrate und Glycoside (W. N. HAWORTH u. E. L. HIRST, England) — Die Chemie der Lipoide (E. KLENK und S. SCHUWIRTH, Deutschland) — Die Chemie der Steroide (R. SCHOENHEIMER u. E. A. EVANS jr., U.S.A.) — Die Chemie der Eiweißkörper und Aminosäuren (G. S. ADAIR, England) — Chemie und Stoffwechsel der Schwefelverbindungen (VINCENT DU VIGNEAUD u. HELEN M. DYER, U.S.A.) — Chemie und Stoffwechsel der Nukleinsäuren, Purine und Pyrimidine (F. R. CHROMETZKA, Deutschland) — Kohlehydrat-Stoffwechsel (H. J. DEUEL jr. U.S.A.) — Fettstoffwechsel (R. G. SINCLAIR, U.S.A.) — Der Eiweiß- und Aminosäure-Stoffwechsel (S. EDELBACHER, Schweiz) — Detoxications-Mechanismen (A. J. QUICK, U.S.A.) — Die Hormone (G. F. MARRIAN u. G. C. BUTLER, Canada) — Die Vitamine (C. C. SHERMAN u. H. C. SHERMAN, U.S.A.) — Ernährung (Energie-Wechsel) (M. KLEIBER, U.S.A.) — Die Biochemie der Muskeln (D. M. NEEDHAM, England) — Der Stoffwechsel von Gehirn und Nerven (R. W. GERARD, U.S.A.) — Die Biochemie der Fische (C. M. MCCAY, U.S.A.) — Chemische Embryologie (D. M. WHITAKER, U.S.A.) — Pflanzen-Pigmente (J. H. C. SMITH, U.S.A.) — Die Alkaloide (E. SPÄTH, Österreich) — Photosynthese (R. EMERSON, U.S.A.) — Mineral-Ernährung der Pflanzen (F. G. GREGORY, England) — Organische Säuren der Pflanzen (T. A. BENNET-CLARK, England) — Biochemie der Bakterien (C. B. VAN NIEL, U.S.A.) — Immunochemie (K. LANDSTEINER u. M. W. CHASE, U.S.A.).

Der Abschluß dieses inhaltsreichen Bandes bildet ein Verzeichnis sämtlicher in den Beiträgen zitierter Autoren und als willkommene Neueinführung ein sehr ausführlich gehaltenes Sachregister. J. KISSER, Wien.

Einführung in die Quantenchemie. Von Dr. HANS HELLMANN, Professor am Karpow-Institut für physikalische Chemie, Moskau. Mit 43 Abb. und 35 Tabellen

im Text. VIII, 350 S., gr. 8°. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien. 1937. Preis geh. RM 20,—, geb. RM 22,—.

Die Anwendung der modernen Quantentheorie auf chemische Fragen hat bereits derart beachtliche Erfolge erzielt, daß eine zusammenfassende Darstellung wohl berechtigt erscheint. Das vorliegende Werk ermöglicht das wirkliche Eindringen in den Gegenstand, denn es werden die Berechnungen selbst und nicht allein die Ergebnisse und Vorstellungen, zu denen sie führen, gebracht. So bekommt man auch Einblick in die verwendeten Näherungsannahmen und den größeren oder geringeren Grad der Willkür, welcher den Theorien anhaftet. Die Arbeit, welche das Eingehen auf die mathematischen Ausführungen erfordert, lohnt sich daher wohl, da sich der Verfasser ja auch bemüht hat, durch ausführliche Darstellung die unvermeidlichen Schwierigkeiten möglichst zu vermindern. Er hat sich nicht immer an die historische Reihenfolge oder an die Anordnungen in den Originalabhandlungen gehalten, bietet aber ein wohl zusammenhängendes Ganzes, das selbständig durchgearbeitet und didaktisch sehr geschickt aufgebaut ist.

Von den physikalischen Grundlagen wird besonders die statistische Theorie nach THOMAS und FERMI, dann die SCHRÖDINGER-Gleichung und Störungsrechnungen der Quantenmechanik gebracht. Immer wieder kommt die große Bedeutung des PAULI-Prinzips und des Elektronenspins zur Geltung. Nun folgen die eigentlichen Anwendungen auf die Chemie, zu immer komplizierteren fortschreitend. Von wasserstoffähnlichen Atomen und einer Übersicht über das periodische System ausgehend, wird zuerst der Aufbau der freien Atome untersucht. Schon die einfachsten Fälle der gegenseitigen Bindung von Atomen führen dann zur Besprechung der homöopolaren Bindung, welche ohne Quantentheorie nicht zu verstehen war und besonders für die organische Chemie Bedeutung hat. Im folgenden werden die VAN DER WAALS'schen Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen, weiter Systeme mit vielen Elektronen und die Wechselwirkung von bewegten Atomen und Molekülen besprochen. Mit Benützung der ausführlichen Literaturangaben und der Formeln des mathematischen Anhanges kann der Leser völlig den gegenwärtigen Stand des Wissens in diesem Gebiet der physikalischen Chemie erreichen, welches zwar noch im fortwährenden Ausbau befindlich ist, aber bereits wesentliche Ergebnisse aufzuweisen hat.

W. DALLER, Wien.

Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. Von Dr. JOHN EGGERT, a. o. Professor an der Universität Berlin. 4. verb. Aufl. gemeinsam bearb. mit Dr. LOTHAR HOCK, a. o. Professor an der Universität Gießen. Mit 161 Abbildungen. XII, 681 S. gr.-8°. Verlag von S. Hirzel in Leipzig. 1937. Preis geh. RM. 25.50, geb. RM. 27.—.

Innerhalb eines Zeitraumes von nicht ganz 11 Jahren sind von diesem Werk bereits 4 Auflagen erschienen, eine Tatsache, die zur Genüge beweist, daß dieses Lehrbuch dem Bedürfnis eines großen Leserkreises entspricht und daß der verdienstvolle Verfasser das Ziel erreicht hat, das er sich bei der Herausgabe stellte. Auch bei der neuen Auflage ist der Verfasser seinem Grundsatze treu geblieben, durch eine leicht faßliche und in anregender Form geschriebene Dar-

stellung einem möglichst großen Leserkreis die Einarbeitung in die physikalische Chemie zu erleichtern, insbesondere aber auch den bereits im Berufe stehenden Chemikern und darüber hinaus den Naturwissenschaftlern, Medizinern und Technikern Kenntnis von dem gegenwärtigen Stande dieses Wissenszweiges zu geben. Gerade auf dem Gebiete der physikalischen Chemie wurden in den letzten Jahren neue und vielfach umstürzende Erkenntnisse gewonnen, mit denen sich jeder fortschrittlich eingestellte Fachgenosse unbedingt vertraut machen muß, wenn er den heute gestellten Ansprüchen an das Fachwissen voll entsprechen will. Die von Jahr zu Jahr steigende Bedeutung gründlicher physikochemischer Kenntnisse für alle Teilgebiete der Chemie sowie der Naturwissenschaften überhaupt, soweit sie sich chemischer Arbeitsmethoden bedienen, macht eine eingehendere Beschäftigung mit diesem Wissenszweige zu einer zwingenden Notwendigkeit. Daß diese Beschäftigung den interessierten Kreisen so angenehm und leicht gemacht wird, ist ein unbestreitbarer Vorzug von EGGERTs Lehrbuch, dessen 4. Auflage umso freudiger zu begrüßen ist, als der Verfasser eine, dem Zuwachs an wissenschaftlichen Erkenntnissen seit der 3. Auflage entsprechende, gründliche Umarbeitung des ganzen Buchinhaltes, insbesondere der Abschnitte „Atome", „Molekeln", „Feste Körper" und „Thermochemie" vorgenommen hat. Auch die Wellenmechanik wird ausführlicher dargestellt. Die bewährte Stoffeinteilung, die in 3 Hauptabschnitten die Grundlagen der atomistischen und energetischen Betrachtungsweise, die Lehre von den Stoffen und die Lehre von den chemischen Vorgängen behandelt, wurde ebenso wie die wertvollen Seitenhinweise, welche die Benützung des Buches außerordentlich erleichtern, beibehalten. Ein ausführliches Schriftenverzeichnis weist den Lesern, die sich mit der physikalischen Chemie im allgemeinen oder mit Einzelgebieten eingehender befassen wollen, die bis in die jüngste Zeit erschienenen Spezialwerke nach. So kann denn EGGERTs Lehrbuch mit seinem verbesserten und auf den neuesten Stand des Wissens gebrachten Inhalt einem großen Leserkreis wärmstens empfohlen werden, umso mehr, als nicht nur die anregende Form, in der es geschrieben ist, sondern auch die gediegene Ausstattung und der klare Druck das Lesen desselben zum Vergnügen macht. H. FRITZ, Wien.

Lehrbuch der Chemie. Teil 2. Organische Chemie. Von WALTER HÜCKEL, o. Professor an der Universität und Technischen Hochschule Breslau. Mit 38 Abbildungen. XVI, 603 S. Gr.-8°. Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1937. Preis geheftet RM 16.—, gebunden RM 18.—.

Dieses Lehrbuch der organischen Chemie weicht von anderen Werken ähnlichen Umfanges durch eine weit weniger streng durchgeführte Systematik ab, die eine anregendere Schreibweise erlaubt, was dem Fortgeschrittenen zugute kommt, dem Anfänger hingegen das Studium erschwert, da der Stoff für ihn weniger übersichtlich wird. Den ringförmigen Verbindungen ist, im Vergleich zu anderen modernen Lehrbüchern der organischen Chemie, ein auffallend geringer Raum gewidmet worden, die heterocyclischen Verbindungen werden überhaupt nicht gemeinsam behandelt, sondern nur in anderen Zusammenhängen erwähnt. Die sonst in keinem Lehrbuche fehlenden Synthesen des Pyridins und Chinolins aus Benzolderivaten vermißt man daher ganz. Bemerkenswert ist auch

das Zurücktreten theoretischer Erörterungen, das in einem Buche eines Verfassers, dem wir die besten und modernsten Werke über die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie verdanken, auffallend ist.

Sehr begrüßenswerte Neuerungen sind die den Text begleitenden erläuternden und ergänzenden Fußnoten mit biographischen Daten großer Forscher, mit Ableitungen fremder Ausdrücke und mit botanischen, zoologischen und geographischen Angaben. Weiters sind die für den Anfänger wichtigsten Methoden der organischen Chemie und die ausführlichen technologischen Hinweise in Wort und Bild sehr geeignet, das flüssig geschriebene Buch noch interessanter zu machen. Dasselbe gilt auch für das eigene kurze Kapitel: „Der Beilstein."

Dieses sehr lesenswerte Buch ist, wie schon eingangs erwähnt wurde, besonders für den Fortgeschrittenen sehr geeignet. Ob und wie es den Wettstreit mit den bereits vorhandenen, auch für den Anfänger sehr bewährten Lehrbüchern der organischen Chemie bestehen wird, kann nur die Erfahrung lehren.

G. Lock, Wien.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Hgb. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System-Nr. 22. Kalium. Lieferung 3. XX, 290 S. gr. 8°. Verlag Chemie G. m. b. H. Berlin 1937. Gesenkter Auslandpreis RM 35,25.

Die vorliegende Lieferung enthält die Verbindungen des Kaliums mit Brom, Jod, Schwefel, Selen und Tellur. Ähnlich wie in den früheren Besprechungen des neuen „Gmelin" soll in dieser Fortsetzung auf einige bemerkenswerte Einzelheiten hingewiesen werden. Bei den Kaliumhalogeniden ist das besonders den Mikroanalytiker interessierende Schrifttum über den Nachweis von Verunreinigungen und die Abhängigkeit der Kristallform von den Lösungsgenossen übersichtlich zusammengestellt. Durch Bestrahlung oder durch Schwermetall verfärbtes Kaliumbromid und Kaliumjodid ist ebenso genau zu finden wie die Kaliumpolyhalogenide oder die Kaliumsalze der Halogensauerstoffsäuren. Auf die Sulfide, Polysulfide, Sulfite, Sulfate, Polythionate etc. des Kaliums folgen die Kaliumsalze der Stickstoffschwefelsäuren und schließlich die Selen- und Tellurverbindungen des Kaliums. Es ist noch die vollständige Erfassung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der angeführten Stoffe durch Literaturzitate, Tabellen und Diagramme in dieser Lieferung hervorzuheben. Alle gemessenen oder berechneten Werte für physikalische Konstanten der betreffenden Verbindungen können in dieser Lieferung nachgeschlagen werden. Herausgeber und Mitarbeiter haben, wie in den früheren Bänden, vorbildliche Arbeit geleistet.

W. Reif, Wien.

Der Einfluß einer Pflanze auf die andere (Allelopathie). Von Hans Molisch, emer. Professor und Direktor des pflanzenphysiologischen Institutes an der Universität in Wien. Mit 15 Abbildungen im Text. VIII, 106 S., gr. 8°. Verlag von Gustav Fischer in Jena. 1937. Preis geheftet RM 4,50.

Wenn dieses Büchlein auch in erster Linie für den zünftigen Botaniker und den Praktiker bestimmt ist, so wirft es doch eine solche Fülle chemischer Fragen und Probleme auf, die auch für den Chemiker und nicht zuletzt für den

Mikrochemiker von großem Interesse sind. Chemische Beeinflussungen von Organismen durcheinander sind im Laufe der Zeit in reichlichem Maße bekannt geworden, wie etwa die direkten Kontaktwirkungen bei Parasitismus, Symbiose, Transplantation etc. oder die Fernwirkungen durch flüssige oder gasförmige Ausscheidungen. Eine besonders auffallende chemische Fernwirkung ist nun von Praktikern festgestellt worden, daß nämlich frühreifende Äpfel oder Birnen neben spätreifenden gelagert, diese zu einer früheren Reife zu bringen vermögen. Von dieser Tatsache ausgehend, bringt MOLISCH zunächst einen Überblick über das vorhandene Tatsachenmaterial und anschließend daran eine Fülle von eigenen Erfahrungen und Beobachtungen. Der von Äpfeln und Birnen ausgeschiedene Stoff ist das Äthylen, das die verschiedensten Wachstums- und Stoffwechselvorgänge der Pflanzen zu beeinflussen vermag. In zahlreichen Versuchen konnte MOLISCH diese Einflußnahme von Äpfeln, Birnen und auch anderen Früchten auf andere Pflanzen dartun und feststellen, daß je nach Menge und Einwirkungsdauer der exhalierten Stoffe Hemmungen, aber auch Förderungen zu verzeichnen sind. Die mitgeteilten Versuche treffen die Wirkung auf das Wachstum von Keimlingen, auf Laub und Blütenfall, Kallus und Lentizellenwucherungen, chemonastische Bewegungen und tropistische Krümmungen, auf das Frühtreiben von Pflanzen, auf Beschleunigung der Fruchtreife, auf Anthokyanbildung, Guttation und Pollenkeimung u. a. Dabei erwies sich sowohl Schale als Fruchtfleisch wirksam, letzteres jedoch in höherem Maße. Tote Äpfel zeigen eine wesentlich schwächere Wirkung. Aber auch anderen Organen und Pflanzenteilen, wie Wurzeln, Knollen, Zwiebeln, Zweigen und Blüten kommt eine allelopathische Wirkung zu, die allerdings zum größten Teil auf andere chemische Stoffe (ätherische Öle, Amine und andere) zurückzuführen sein dürfte. Ein Überblick über die Rolle der Hemmungsstoffe im Pflanzenreich sowie über keimungsfördernde und keimungshemmende Stoffe beschließt das an Anregungen reiche Büchlein. J. KISSER, Wien.

Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie. Von MAX HAITINGER. Mit 4 Abbildungen und 7 Tabellen. VIII, 192 S., gr. 8°. Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1937. (Aus: Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie.) Preis geheftet RM 8,—.

In vorliegender Monographie gibt MAX HAITINGER, dessen Name mit der Fluoreszenzanalyse wohl für immer verbunden bleibt, eine zusammenfassende Darstellung über die Fluoreszenz als Hilfsmittel für die verschiedenen Zweige der wissenschaftlichen Forschung. Bemerkenswert ist der instruktive Aufbau des Buches. Ausgehend vom Wesen der Fluoreszenz, behandelt es die verschiedenen Lichtquellen und Filter, die Methoden der Fluoreszenzanalyse, die Fluoreszenzmikroskopie und Fluorometrie.

Im theoretischen Teil des Buches befaßt sich der Verfasser u. a. mit der genauen Farbbestimmung von Fluoreszenzlichtern, die für die analytische Bestimmung fluoreszierender Stoffe, sowie der Konzentrationsbestimmung von Lösungen und der Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration von großer Wichtigkeit ist. Er gibt eine Anleitung, wie mit Hilfe der YOUNG-HELMHOLTZ-

schen Theorie, bezw. nach dem I. B. K.-System Farbton, Sättigung und Helligkeit von Fluoreszenzlichtern zahlenmäßig erfaßt werden kann.

Ein breiter Raum ist der Anwendung der Fluoreszenzanalyse bei chemischen Untersuchungen gewidmet. Es werden sehr ausführlich die Nachweismethoden anorganischer sowie organischer Verbindungen beschrieben, besonders jene, bei welchen mit Hilfe chemischer Reaktionen nicht fluoreszierende Verbindungen in fluoreszierende übergeführt werden. Wir finden bei den einzelnen Arbeitsvorschriften neben der makroskopischen Technik auch die mikroskopische angeführt. Des weiteren sind jeweils die Empfindlichkeitsgrenzen angegeben, sowie die Ionen und Stoffe, die die Reaktion in irgend einer Weise störend beeinflussen.

Ein kurzes Kapitel widmet der Verfasser der Durchführung von Fluoreszenzreaktionen in tierischen und pflanzlichen Zellen.

Besonders wertvoll wird das Buch durch die übersichtliche und gut gefaßte Darstellung des gesamten Stoffes. Dies, sowie die reichliche Fülle von Literaturzitaten — es sind über 800 Arbeiten angeführt — ermöglichen nicht nur weiten Kreisen die Anwendung der Fluoreszenzanalyse als Hilfsmittel, sondern geben auch genügend Anregung zum selbständigen Weiterarbeiten.

Das Buch stellt für den Analytiker, der bei seinen Arbeiten bestrebt ist, sich aller Mittel zu bedienen, die ihm die Wissenschaft bietet, einen sehr wertvollen Behelf zu seiner verantwortungsvollen Tätigkeit dar und sollte in keinem Laboratorium fehlen. F. X. Mayer, Wien.

Kurzes Lehrbuch der chemischen Physiologie. Von Dr. Ernst Schmitz, o. ö. Professor an der Universität Breslau. 4., neubearb. Auflage, VI, 383 S. Gr.-8°. Verlag von S. Karger, Berlin. 1937. Preis in Leinen gebunden RM 16.—.

In diesem ganz ausgezeichneten Lehrbuch bemüht sich der Verfasser, eine klare, leicht faßliche Darstellung aller chemischen Prozesse, die das Leben beherrschen, zu geben. Unter vollkommener Berücksichtigung des gegenwärtigen Standes der Wissenschaft (die Literatur ist bis Mitte 1936 festgehalten) werden zunächst physikalische Begriffe wie Diffusion, osmotischer Druck usw. erläutert. Dann wendet sich der Autor der Besprechung der Fettstoffe, Kohlehydrate und Eiweißkörper und deren allgemeinen biologischen Bedeutung zu. Eine besonders schöne Darstellung haben die Kapitel der Vitamine, der Fermente und der inneren Sekretion gefunden, wobei trotz Kürze auch die wesentlichen Errungenschaften der letzten Jahre berücksichtigt worden sind.

Im Abschnitt Blut und Lymphe werden die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Blutes, die Chemie des Blutfarbstoffes und dessen Derivate sowie schließlich Chylus und Lymphe genau erörtert.

Weiters wird die Chemie und Physiologie der Leber, der Muskeln und Nerven, der Stützgewebe eingehend geschildert. Nach Besprechung der Kapitel Harn, Schweiß und Atmung folgt der Abschnitt Gesamtstoffwechsel und Ernährung, mit welchem das Lehrbuch schließt.

Dieses interessante Werk, das über den Rahmen eines gewöhnlichen Lehrbuches hinaus auch umfangreiche Literaturangaben enthält, wird nicht nur dem Studierenden, sondern auch dem Arzt und Chemiker wertvolle Dienste leisten. R. Adler-Kapeller, Wien.

VARIA.

Nobelpreis für Chemie. Die schwedische Akademie der Wissenschaften hat den diesjährigen Nobelpreis für Chemie an Prof. Dr. ALBERT SZENTGYÖRGYÖ, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Szegedin, für die Entdeckung des P. C. Vitamins aus Paprika verliehen.

Geh. Med.-Rat Prof. Dr. med. et phil. h. c. E. Abderhalden, Präsident der Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle, Direktor der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, wurde zum Ehrenmitglied der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig, ferner zum auswärtigen korrespondierenden Mitglied der Akademie der Wissenschaften und der Medizin in Habana sowie zum korrespondierenden Mitglied der Königl. Akademie der Künste und Wissenschaften in Padua ernannt.

Prof. Dr. E. Späth, Vorstand des II. Chemischen Laboratoriums, gegenwärtig Rektor der Universität Wien, wurde zum Ehrenmitglied der *Associazione Italiana di Chimica* und der *Société de Chimie Industrielle* ernannt.

Prof. Dr. E. Waldschmidt-Leitz wurde zum Ordinarius für Chemie an der Deutschen Universität in Prag ernannt.

Dr. H. Bretschneider, Berlin, Geschäftsführer der Dechema, wurde zum Mitglied der *Jury International* der Internationalen Ausstellung Paris 1937 ernannt.

Dr. Oskar Hinsberg in Freiburg i. Br., dessen Name mit der Auffindung des bekannten Antipyreticums und Antineuralgicums „Phenacetin" aufs engste verknüpft ist, feierte vor kurzem seinen 80. Geburtstag.

Prof. Dr. R. Kuhn, Direktor des Instituts für Chemie am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde zum Ehrenmitglied der *Société de Chimie Industrielle*, Paris, ernannt.

Prof. Dr. Dr. Ing. e. h. O. Ruff, Direktor des anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule Breslau, feierte sein 40jähriges Dienstjubiläum.

Prof. Dr. Otto von Fürth, Vorstand des Institutes für medizinische Chemie der Universität in Wien, feierte am 18. November 1937 seinen 70. Geburtstag.

W. N. Ipatjew, ein Schüler A. v. BEYERS, früher Professor an der Universität St. Petersburg, seit 1930 Professor an der *Northwestern University of Evanston* (Illinois, U. S. A.), Dr. h. c. der Universität München und Ehrenmit-

glied vieler wissenschaftlicher Gesellschaften, feierte am 21. November 1937 seinen 70. Geburtstag.

Dr. Ing. Helmut Fritz, Ingenieurkonsulent für technische Chemie, hat in Wien, IV., Heumühlgasse 4, ein mikrochemisches Laboratorium eröffnet, welches sich neben Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Mikroanalyse hauptsächlich mit der Bearbeitung von Problemen der chemischen Technologie sowie von Fragen des Patentwesens befaßt.

Dr. Karl Merck und Louis Merck, Darmstadt, die Urenkel des Gründers HEINRICH-EMANUEL MERCK, feierten am 1. Oktober das 25jährige Jubiläum ihrer Tätigkeit in der Firma.

Prof. Dr. Robert Kremann, Vorstand des Instituts für theoretische und physikalische Chemie an der Universität Graz, ist am 14. September 1937 im 59. Lebensjahre gestorben.

Lord Ernest Rutherford, Direktor des Cavendish-Laboratoriums der Universität Cambridge, der bekannte Atomphysiker, ist am 19. Oktober 1937 gestorben.

Prof. Dr. Milorad Jovičić, Professor der organischen Chemie in Belgrad, korrespondierendes Mitglied der Agramer und Belgrader Akademie der Wissenschaften, ist am 4. November 1937 im 70. Lebensjahr plötzlich gestorben.

Die American Chemical Society hat von dem Kongreß einen Freibrief für das Gesamtgebiet der Vereinigten Staaten erhalten. In dem Beschluß sind als Zwecke der Inkorporierung angeführt: Zur Entwicklung der Chemie in allen ihren Zweigen in weitester und freigebigster Weise zu ermutigen; die Forschung in chemischer Wissenschaft und Technik zu fördern; die Befähigungen und Tüchtigkeit von Chemikern durch hohe Normen für Berufsethik, Ausbildung und Leistungen zu verbessern; chemische Kenntnisse zu vermehren und zu verbreiten; durch Versammlungen, Berichte, Vorträge, Aussprachen und Veröffentlichungen wissenschaftliches Interesse zu erwecken. Eine besondere Bestimmung lautet dahin, daß die A.C.S. auf Ansuchen des Kriegs- oder Marinedepartements Untersuchungen über irgendeinen mit der Landesverteidigung in Verbindung stehenden Gegenstand in reiner oder angewandter Chemie ausführen soll, deren Unkosten vom Kongreß zu tragen sind, doch darf die A.C.S. keine Gebühren für ihre Dienstleistungen berechnen. Alle dabei gemachten Erfindungen und Entdeckungen, die für die Landesverteidigung von Wert sind, werden Eigentum der Bundesregierung, der auch die uneingeschränkte Benutzung aller anderen Entdeckungen und Erfindungen zusteht.

The New Daniel Bagley Hall. An der *University of Washington*, Seattle, wurde kürzlich das neu errichtete Laboratoriumsgebäude eröffnet, das der Forschungsarbeit für Chemie, chemische Technologie und Pharmazie dienen soll. Es ist bemerkenswert, daß für sämtliche Zweige der Chemie, so für anorganische und organische Chemie, Biochemie, physikalische und analytische Chemie sowie für die chemische Technologie eigene, auf das modernste und zweck-

mäßigste ausgestattete Laboratorien eingerichtet worden sind. Für die Forschungsarbeit auf dem Gebiete der analytischen Chemie sind z. B. zwei große Laboratorien mit Arbeitsplätzen für insgesamt 240 Studierende vorgesehen, ferner ein Laboratorium für Mikrochemie und chemische Mikroskopie für 30 Studierende sowie ein Laboratorium für quantitative Analyse, das für 42 fortgeschrittene Studenten Arbeitsmöglichkeit bietet. Dieser Abteilung sind weiters zwei Kjeldahl-Zimmer, zwei Waagen-Zimmer, ein Dunkelraum sowie verschiedene Untersuchungslaboratorien angegliedert.

Literaturnachweis 1938. Auf vielfache Anfragen teilen wir mit, daß sich der Verlag bereit erklärt hat, den „Literaturnachweis mikrochemischer Arbeiten" gegen eine Aufzahlung von RM 6.—, ö. S 12.— fortan auch *einseitig* bedruckt (für Karteizwecke) zu liefern, wenn eine genügende Anzahl von Exemplaren dieser Ausführung bei ihm vorausbestellt wird.